



**Instytut Gospodarki
Surowcami Mineralnymi
i Energią**
Polskiej Akademii Nauk

Zakład Gospodarki o Obiegu Zamkniętym

Pracownia Geochemii Stosowanej i Inżynierii Środowiska

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Dorota Czarna-Juszkiewicz

**ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW OTRZYMANYCH Z ODPADOWYCH
ŹRÓDEŁ KRZEMIONKI DO USUWANIA JONÓW RTĘCI Z ROZTWORÓW
WODNYCH ORAZ ŚCIEKÓW Z SEKTORA ENERGETYCZNEGO**

Promotor pracy

dr hab. inż. Magdalena Wdowin, profesor instytutu

Kraków 2025

Podziękowania

Serdecznie dziękuję mojej Promotor, dr hab. inż. Magdalenie Wdowin, za wsparcie, merytoryczne wskazówki i opiekę naukową podczas realizacji pracy doktorskiej.

Szczególne podziękowania kieruję do zespołu Pracowni Badań Środowiskowych, a zwłaszcza do Pana Janusza Mazurka, za życzliwość, zaangażowanie i pomoc w analizach.

Dziękuję Prof. dr hab. inż. Wojciechowi Franusowi oraz dr inż. Rafałowi Pankowi z Wydziału Budownictwa i Architektury Politechniki Lubelskiej za cenne uwagi i możliwość odbycia stażu.

Wyrazy wdzięczności składam zespołowi firmy Geminus Sp. z o.o., w szczególności Prezesowi Tomaszowi Głowienko, za udostępnienie próbek i wsparcie eksperckie.

Dziękuję moim koleżankom i kolegom z Pracowni Geochemii Stosowanej i Inżynierii Środowiska IGSMiE PAN za życzliwość i pomoc merytoryczną.

Z całego serca dziękuję Rodzicom, rodzeństwu i przyjaciołom za nieustające wsparcie, cierpliwość i obecność.

Szczególne podziękowania kieruję do mojego męża Jacka i córki Igi – za wyrozumiałość i wsparcie w trudnych momentach, które pozwoliły mi doprowadzić tę pracę do końca.

Dorota Czarna-Juszkiewicz

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	6
WSTĘP.....	8
CELE PRACY	14
ZAKRES PRAC I BADAŃ	15
HIPOTEZY BADAWCZE.....	17
CZĘŚĆ TEORETYCZNA	18
1. WYBRANE PROBLEMY ŚRODOWISKOWE SEKTORA ENERGETYCZNEGO	18
1.1 Toksyczność rtęci, jej wpływ na środowisko oraz emisja w sektorze energetycznym.....	18
1.2 Wyzwania w zakresie gospodarki ściekowej w sektorze energetyki węglowej w tym ścieków generowanych w instalacji mokrego odsiarczania spalin.....	22
1.3 Popiół lotny – charakterystyka i problemy środowiskowe.....	28
1.4 Panele fotowoltaiczne – charakterystyka i problemy środowiskowe	34
2. PROCESY ADSORPCYJNE W OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH	41
2.1 Wykorzystanie metod adsorpcyjnych do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych 41	
2.2 Izotermy adsorpcji.....	44
2.3 Czynniki wpływające na efektywność procesu adsorpcji	47
3. ZEOLITY	49
3.1 Charakterystyka materiałów zeolitowych	49
3.2 Otrzymywanie zeolitów na drodze syntezy hydrotermicznej z uwzględnieniem różnych surowców odpadowych	52
3.3 Wpływ procesu syntezy zeolitów z popiołów lotnych na środowisko	63
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	64
4. SYNTEZA ZEOLITÓW Z WYKORZYSTANIEM METOD PLANOWANIA EKSPERYMENTU (DOE)	65
4.1 Synteza zeolitu typu X	68
4.2 Synteza zeolitu typu A.....	69
4.3 Synteza zeolitów z wykorzystaniem alkalicznego przesączu uzyskanego w procesie reakcji hydrotermicznej otrzymywania zeolitów	71
4.4 Metody badań charakteryzujące otrzymane zeolity oraz ich właściwości sorpcyjne	72

4.4.1	<i>Analiza strukturalna zeolitów metodą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej</i>	72
4.4.2	<i>Analiza składu chemicznego sorbentów metodą rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej oraz adsorbatów metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej</i>	73
4.4.3	<i>Analiza morfologii metodą skaningowej mikroskopii elektronowej</i>	73
4.4.4	<i>Analiza rozkładu wielkości cząstek metodą dyfrakcji laserowej</i>	73
4.4.5	<i>Analiza teksturalna sorbentów metodą adsorpcji/desorpcji par azotu</i>	74
4.4.6	<i>Analiza stężenia rtęci w roztworach wodnych metodą absorpcji atomowej</i>	74
4.4.7	<i>Analiza danych eksperymentalnych oraz procesów sorpcji z wykorzystaniem środowiska Python</i>	74
4.5	Eksperymenty procesów sorpcji rtęci na otrzymanych zeolitach	75
4.5.1	<i>Procedura sorpcji rtęci</i>	75
4.5.2	<i>Adsorbenty zastosowane w testach sorpcji</i>	75
4.5.3	<i>Rodzaje adsorbatów wykorzystane w eksperymentach sorpcji</i>	75
4.5.4	<i>Eksperyment sorpcji przeprowadzony metodą statyczną</i>	76
4.5.5	<i>Eksperyment sorpcji przeprowadzony metodą dynamiczną</i>	77
5.	WYNIKI I DYSKUSJA	79
5.1	Charakterystyka substratów (popiołu lotnego oraz frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego) wykorzystanych w syntezach hydrotermicznych	79
5.1.1	<i>Popiół lotny</i>	80
5.1.2	<i>Termolitycznie przetworzony panel fotowoltaiczny</i>	82
5.2	Charakterystyka sorbentu otrzymanego z popiołu lotnego - zeolitu typu X	85
5.2.1	<i>Synteza zeolitu X z cyklicznym zastosowaniem przesączu</i>	92
5.3	Charakterystyka sorbentu otrzymanego z termolitycznie przetworzonego panelu PV – zeolitu typu A	95
5.3.1	<i>Synteza zeolitu A z wykorzystaniem przesączu</i>	101
5.4	Usuwanie rtęci z roztworów sztucznych i ścieków IMOS z wykorzystaniem metody statycznej	103
5.4.1	<i>Wpływ pH</i>	103
5.4.2	<i>Wpływ czasu kontaktu: kinetyka adsorpcji</i>	108
5.4.3	<i>Wpływ masy adsorbentu</i>	113
5.4.4	<i>Wpływ początkowego stężenia adsorbentu: izotermy adsorpcji</i>	114
5.5	Usuwanie rtęci z roztworów sztucznych i ścieków z instalacji MOS z wykorzystaniem metody dynamicznej	121
5.5.1	<i>Sorpcja dynamiczna z wykorzystaniem roztworów modelowych</i>	121

5.5.2	<i>Sorpcja dynamiczna na roztworze rzeczywistym - ścieku z instalacji MOS.....</i>	129
6.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	132
7.	LITERATURA.....	140
	SPIS RYSUNKÓW	157
	SPIS TABEL.....	159
	ZAŁĄCZNIK A	160

Wykaz użytych skrótów, symboli i oznaczeń

Skrót, symbol, oznaczenia	Wyjaśnienie
BAT-AEL	ang. <i>Best Available Techniques-Associated Emission Level</i>
BAT	ang. <i>Best Available Techniques</i>
BREF	ang. <i>Best Available Techniques Reference Document</i>
CEAP	ang. <i>Circular Economy Action Plan</i>
CRL	ang. <i>Combustion Residual Leachate</i>
DOE	ang. <i>Design of Experiments</i>
ELG	ang. <i>Effluent Limitations Guidelines</i>
EoL-PV	ang. <i>End of Life Photovoltaic</i>
EPA	ang. <i>U.S. Environmental Protection Agency</i>
ESP	ang. <i>Electrostatic Precipitator</i>
EVA	ang. <i>Etylene-Vinyl Acetate</i>
FAU	ang. <i>Faujasite Framework</i>
FF	ang. <i>Fabric Filter</i>
FGD	ang. <i>Flue-Gas Desulfurization</i>
GOZ	Gospodarka o obiegu zamkniętym
HSBC	ang. <i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
IED	ang. <i>Industrial Emissions Directive</i>
IMOS	Instalacja Mokrego Odsiarczania Spalin
LTA	ang. <i>Linde Type A Framework</i>
OZE	Odnawialne Źródła Energii
PFO	ang. <i>Pseudo – First – Order</i> (pseudo – pierwszorzędowy)
PRTR	ang. <i>Pollutant Release and Transfer Register</i>
PSO	ang. <i>Pseudo – Second - Order</i> (pseudo – drugorzędowy)
PV	ang. <i>Photovoltaic</i>
SBU	ang. <i>Secondary Building Units</i>
SCR	ang. <i>Selective Catalytic Reduction</i>
SDGs	ang. <i>Sustainable Development Goals</i>
SSR	ang. <i>Secondary Solid Residue</i>
TDS	ang. <i>Total Dissolved Solids</i>
TOC	ang. <i>Total Organic Carbon</i>
TSS	ang. <i>Total Suspended Solids</i>
UNGMA	ang. <i>United Nations Global Mercury Assessment</i>

WEEE

ang. *Waste Electrical and Electronic Equipment*

Wzrost emisji rtęci, szczególnie generowanej przez sektor energetyczny, stanowi istotne zagrożenie dla środowiska i zdrowia publicznego, co wymaga opracowania skutecznych metod jej usuwania, w tym również ze ścieków powstających w procesach mokrego odsiarczania gazów spalinowych. Jednocześnie obserwuje się systematyczny wzrost ilości odpadów pochodzących zarówno z energetyki konwencjonalnej (popioły lotne) oraz niekonwencjonalnej (zużyte panele fotowoltaiczne), co stwarza potrzebę poszukiwania innowacyjnych sposobów ich zagospodarowania. Jednym z obiecujących kierunków jest wykorzystanie wspomnianych materiałów jako źródła krzemionki do syntezy zeolitów, które mogą znaleźć zastosowanie w usuwaniu jonów rtęci w procesach adsorpcji. Istnieje jednak wyraźna luka badawcza w zakresie kompleksowej oceny efektywności adsorbentów zeolitowych z uwzględnieniem zarówno warunków statycznych, jak i dynamicznych. Porównanie tych dwóch podejść jest kluczowe, ponieważ badania prowadzone wyłącznie w układach statycznych nie pozwalają na pełne poznanie mechanizmów sorpcji, jakie mogą zachodzić w rzeczywistych warunkach procesowych. Współczesne podejście badawcze coraz częściej uwzględnia także zastosowanie metod numerycznych, takich jak statystyczne metody planowania eksperymentów, które pozwalają nie tylko ograniczyć liczbę niezbędnych prób, ale również identyfikować istotne i często nieintuicyjne zależności pomiędzy zmiennymi procesowymi. Ma to znaczenie nie tylko z punktu widzenia efektywności badań, ale także z perspektywy ich wpływu na środowisko – mniejsza liczba eksperymentów oznacza niższe zużycie reagentów, energii i ograniczenie ilości generowanych odpadów.

Badania rozpoczęto od wytypowania odpowiednich surowców do syntezy materiałów zeolitowych oraz przeprowadzenia ich charakterystyki. Do otrzymania zeolitu typu X wykorzystano popiół lotny pochodzący ze spalania węgla kamiennego, natomiast do syntezy zeolitu typu A zastosowano frakcję termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego, charakteryzującą się wysoką zawartością krzemu.

W dalszym etapie opracowano pełny, dwupoziomowy, zdeterminowany plan statystyczny typu PS/DK2⁴ zgodny z metodą *Design of Experiments* (DOE), który stanowił podstawę projektowania eksperymentów syntezy. Na jego bazie przeprowadzono szereg reakcji syntezy hydrotermicznej zeolitów. W celu oceny efektywności syntezy oraz identyfikacji korelacji między zmiennymi dokonano analizy jakościowej otrzymanych dyfraktogramów rentgenowskich, porównując stopień krystaliczności i typy struktur zidentyfikowanych w końcowych produktach.

Zeolity typu X oraz typu A wykazujące najwyższy stopień krystaliczności wytypowano jako adsorbenty jonów rtęci z roztworów wodnych. W pierwszym etapie badania prowadzono w układzie statycznym z wykorzystaniem modelowych roztworów monokationowych. Analizowano wpływ podstawowych parametrów procesowych, takich jak: pH oraz stężenie adsorbentu, czas kontaktu oraz ilość użytego adsorbentu na efektywność procesu sorpcji. Uzyskane dane porównano z klasycznymi modelami izoterm adsorpcji, stosując zarówno modele dwuparametrowe (Langmuira, Freundlicha, Dubinina-Raduszkiewicza), jak i bardziej złożone modele trójparametrowe (Sipsa, Totha, Redlicha-Petersona).

Na podstawie wyników uzyskanych z układu statycznego przeprowadzono eksperymenty sorpcji dynamicznej, wykorzystując zarówno sztuczne roztwory monokationowe, jak i rzeczywiste ścieki pochodzące z instalacji mokrego odsiarczania gazów spalinowych. Uzyskane dane zestawiono z modelami opisującymi przepływ i kinetykę sorpcji w złożach - Wolborskiej, Boharta-Adamsa oraz Yoona-Nelsona, co stanowiło końcowy etap badań.

Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że odpady pochodzące z sektora energetycznego mogą stanowić wartościowy surowiec do otrzymywania zeolitów o właściwościach sorpcyjnych efektywnych w procesach oczyszczania ścieków pochodzących z procesu mokrego odsiarczania spalin. Zarówno zeolit typu X, jak i typu A wykazały skuteczność w usuwaniu jonów rtęci z modelowych roztworów wodnych, przy czym była ona zależna od warunków procesowych i charakteru układu sorpcyjnego. Połączenie eksperymentów prowadzonych w układach statycznych i dynamicznych pozwoliło na pełniejszą ocenę właściwości sorpcyjnych materiałów, a zastosowanie zaawansowanych modeli izoterm oraz modeli przepływu umożliwiło ilościowy opis procesów.

Wyniki badań potwierdzają zasadność wykorzystania materiałów odpadowych jako surowców do syntezy funkcjonalnych adsorbentów oraz wskazują na konieczność prowadzenia analiz w warunkach możliwie najbardziej zbliżonych do rzeczywistych. Dodatkowo, zastosowanie metod statystycznych i numerycznych w planowaniu eksperymentów przyczyniło się do zwiększenia efektywności badań i zmniejszenia ich wpływu na środowisko.

Realizowana obecnie transformacja energetyczna, będąca procesem rozwoju zrównoważonej gospodarki i systemu energetycznego, związana jest zarówno z eksploatacją stabilnych konwencjonalnych źródeł energii, jak i ciągłym wzrostem udziału energii odnawialnej, co niesie ze sobą szereg wyzwań środowiskowych. W energetyce konwencjonalnej oprócz znaczącej emisji gazów cieplarnianych, problem środowiskowy stanowi również obecność rtęci znajdującej się między innymi w ściekach powstających podczas procesu mokrego odsiarczania spalin. Ponadto, spalanie paliw kopalnych prowadzi do powstawania ubocznych produktów spalania, takich jak popiół lotny, który również stanowi istotne wyzwanie środowiskowe. Rozwój technologii odnawialnych źródeł energii (OZE) i ich coraz większy udział w strukturze produkcji sektora energetycznego Polski i UE, wiąże się natomiast z narastającym problemem gospodarowania nową grupą odpadów obejmującą między innymi zużyte lub uszkodzone panele fotowoltaiczne. W kontekście zrównoważonego rozwoju coraz większe znaczenie zyskuje model gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ), której ideą jest minimalizacja zużycia surowców oraz powstawania odpadów. Równocześnie wspierane są działania mające na celu maksymalne wykorzystanie odpadów jako surowców wtórnych. Do działań w tym obszarze odnosi się Action Plan UE na rzecz gospodarki o obiegu zamkniętym – ang. *Circular Economy Action Plan* (CEAP) przyjęty przez Komisję Europejską w marcu 2020 roku. Choć dokument ten nie odnosi się wprost do popiołów lotnych, to wpisują się one w jego kluczowe cele, dotyczące zwiększenia efektywności materiałowej oraz promowania ponownego wykorzystania odpadów przemysłowych. Popioły lotne, zawierające cenne składniki mineralne, mogą być traktowane jako surowce wtórne w ramach GOZ – na przykład jako źródło krzemionki do syntezy zeolitów. Wspieranie rynku surowców wtórnych i odzysku surowców krytycznych jest jednym z 35 działań, szczególnie istotnych w zakresie przetwarzania wyeksploatowanych paneli fotowoltaicznych (European Commission, 2020). W dokumencie *Advancing Photovoltaic Sustainability and Circularity in Europe (Postęp w zakresie zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym fotowoltaiki w Europie)* nawiązującym do CEAP wskazano konieczność opracowania i wdrożenia efektywnych metod zagospodarowania zużytych paneli fotowoltaicznych, w tym odzysk cennych surowców i minimalizację ich negatywnego wpływu na środowisko (Moser i in., 2024).

Jednym z produktów ubocznych instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS) jest siarczyn wapnia powstający na skutek reakcji dwutlenku siarki z zawiesiną wodorotlenku wapnia. W wyniku utleniania CaSO_3 powstaje gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) możliwy do zagospodarowania.

Natomiast ciecz odpadowa powstająca w trakcie jego wytrącania i odwodnienia stanowi ściek IMOS, który niejednokrotnie poddawany jest procesom oczyszczania (Govindan i Fan, 2017; Liu i in., 2022). Skład zanieczyszczeń ścieków pochodzących z IMOS wykazuje dużą zmienność, również w obrębie tej samej elektrowni. Najczęściej stwierdza się w nich obecność chlorków, fluorków, siarczanów oraz metali ciężkich między innymi arsenu, kadmu, rtęci, a także szereg związków organicznych takich jak węglowodory, estry, czy siloksany (Govindan i Fan, 2017). Ilościowy i jakościowy skład ścieków z IMOS determinowany jest głównie przez rodzaj wykorzystywanego węgla oraz rozwiązania technologiczne zastosowane w danej elektrowni, w tym typ sorbentu, konstrukcję i materiał instalacji, a także system kontroli zanieczyszczeń powietrza poprzedzający system IMOS.

Rtęć, jako jeden z najbardziej toksycznych pierwiastków, stanowi istotne zagrożenie w ściekach generowanych przez instalacje MOS. W zależności od parametrów procesu jej stężenie przyjmuje wartość w granicach od 0,1 mg/dm³ do 0,8 mg/dm³ (Ogiermann i in., 2012). Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. najwyższe dopuszczalne stężenie rtęci w ściekach przemysłowych wprowadzanych do wód lub do ziemi wynosi 0,03 mg Hg/dm³ ścieków, uwzględniając średnią miesięczną oraz 0,06 mg Hg/dm³ ścieków dla średniej dobowej (Dz.U. 2019, poz. 1311). Rtęć występuje w postaci czterech głównych form: elementarna (Hg⁰), nieorganiczna (Hg²⁺), metylortęć (MeHg) oraz związana z cząstkami stałymi (Hg_p). Ze względu na swoją toksyczność i zdolność do akumulacji w wodzie i glebie, pierwiastek ten stanowi poważne zagrożenie dla środowiska (Ferreira-Rodríguez i in., 2021). Spalanie paliw kopalnych zarówno przez elektrownie i zakłady przemysłowe, ale i sektor mieszkaniowy stanowi główne źródło uwalniania rtęci do atmosfery (Outridge i in., 2018).

Emisja rtęci nie jest jedynym problemem środowiskowym z jakim zmaga się energetyka konwencjonalna. Drugim istotnym aspektem jest powstawanie ubocznych produktów spalania paliw kopalnych, w tym popiołu lotnego, który stanowi największy ich udział.

Według polskiej normy PN-EN 450-1:2012 popiół lotny jest „otrzymywany przez elektrostatyczne lub mechaniczne wytrącanie drobnych cząsteczek z gazów odlotowych z palenisk opalanych zmielonym węglem, z dodatkiem lub bez materiałów współspalanych” (Polski Komitet Normalizacyjny, 2012). W zależności od rodzaju spalanego węgla i zawartości tlenków glinu, krzemu oraz żelaza w popiele lotnym klasyfikuje się go do jednej z dwóch klas. Popioły klasy F powstające w procesie spalania węgla kamiennego lub antracytowego oraz popioły lotne klasy C wytwarzane podczas spalania węgla brunatnego. W składzie chemicznym popiołów lotnych dominują SiO₂ i Al₂O₃ oraz w mniejszej ilości Fe₂O₃, CaO, MgO, SO₃, Na₂O, K₂O (Zapatoczna-Sytek i in., 2013). Pod względem budowy

można je scharakteryzować jako sferyczne, szkliste cząstki o zróżnicowanych wymiarach, kolorze, krystaliczności i mikrostrukturze. Ziarno popiołu lotnego zbudowane ze szklistej matrycy, w warstwie przypowierzchniowej posiada kryształy mullitu i β -kwarcu (Dudas i Warren, 1987). Ze względu na swoje właściwości w tym wysoką powierzchnię właściwą, powinowactwo względem jonów metali ciężkich, popioły lotne znalazły zastosowanie w metodach oczyszczania ścieków, wliczając w to procesy adsorpcyjne (Cho i in., 2005). Aktywne tlenki glinu i krzemu, a także pozostałe tlenki, działają jak miejsca adsorpcji (Visa i Duta, 2013).

Obecnie, sektor energetyki nie skupia się jedynie na energetyce konwencjonalnej, ale swój coraz większy udział mają dynamicznie rozwijające się źródła energii odnawialnej. Dlatego poruszając problem odpadów generowanych w sektorze energetycznym nie sposób pominąć zużytych oraz wycofanych z eksploatacji paneli fotowoltaicznych.

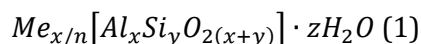
W perspektywie 2050 roku zakłada się, że strumień odpadów stanowiących zużyte panele fotowoltaiczne może wynosić nawet 60 – 70 milionów Mg (Weckend i in., 2016). Według dyrektywy WEEE (ang. *Waste Electrical and Electronic Equipment*) zużyte panele fotowoltaiczne traktowane są jako odpad elektroniczny, dla którego obecnie obowiązujący poziom recyklingu wynosi co najmniej 85 % (Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, 2012). Z tego też powodu sposób zarządzania zużytymi panelami fotowoltaicznymi jest tak istotny w kontekście strategii zrównoważonego rozwoju i energii ze źródeł odnawialnych.

Głównym surowcem stosowanym do produkcji mono- i polikrystalicznych ogniw fotowoltaicznych jest wysokiej czystości krzem krystaliczny (c-Si). Budowa panelu PV (ang. *photovoltaic*) ma charakter warstwowy. Głównym elementem instalacji są połączone ze sobą ogniwa. Ze względu na wysoką podatność na uszkodzenia całość pokrywana jest szkłem hartowanym. Warstwę uszczelniającą najczęściej stanowi folia EVA (ang. *Etylene-Vinyl Acetate*) zabezpieczająca ogniwo od góry i dołu. Dodatkowo, na szkło nakładane są warstwy antyrefleksyjne w celu zwiększenia przenikania światła, a co z tym związane – poprawy efektywności (Tora i in., 2022). Uwzględniając złożoność budowy pojedynczego panelu fotowoltaicznego, jak również cennych surowców, z których został wykonany, niezbędne jest poszukiwanie efektywnych technologii przetwarzania i odzyskiwania surowców z tego rodzaju materiałów odpadowych.

Zarówno popioły lotne, jak i zużyte panele fotowoltaiczne ze względu na wysoką zawartość krzemu mogą stanowić cenne źródło surowców do syntezy zeolitów – materiałów

o właściwościach sorpcyjnych szeroko wykorzystywanych w ochronie środowiska i przemyśle.

Zeolity należą do grupy krystalicznych glinokrzemianów o uporządkowanej strukturze wewnętrznej o ogólnym wzorze:



w którym, Me oznacza kationy metali o wartościowości n (zwykle kationy metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych), natomiast cząsteczki wody znajdują się w wolnych przestrzeniach i kanałach śródszkieletowych. Stosunek $x:z$ mieści się w granicach od 1 do 4 (Handke, 2008; Król, 2020). Wyróżnia się 7 grup strukturalnych zeolitów naturalnych i syntetycznych, które zostały wyodrębnione na podstawie jednostek strukturalnych SBUs (ang. *Secondary Building Units*) (Handke, 2008). Syntezowane w pracy zeolity X i A należą odpowiednio do grupy 4 o szkielecie D6R i kodzie szkieletu FAU (ang. *Faujasite Framework*) (dla zeolitu X) oraz grupy 3 o szkielecie D4R i kodzie LTA (ang. *Linde Type A Framework*) (dla zeolitu A).

Jedną z najczęściej stosowanych, jak również najstarszych metod syntezy zeolitów, jest metoda hydrotermiczna. W celu zwiększenia efektywności procesu często wspomagana jest dodatkowymi technikami takimi jak: fuzja alkaliczna, promieniowanie mikrofalowe oraz ultradźwiękowe, a także etapowe prowadzenie syntezy.

Pierwsza synteza zeolitu z popiołu lotnego miała miejsce w 1985 roku i została przeprowadzona przez Hollera i Wirschinga z wykorzystaniem jednostopniowej syntezy hydrotermicznej (Holler i Wirsching, 1985). Zastosowanie ługu spowodowało dezintegrację uporządkowanej struktury kwarcu i mullitu – składników popiołu lotnego, czego następstwem było uwolnienie jonów glinu i krzemu do fazy ciekłej (Zhuang i in., 2016). Zaobserwowano także, że wysokie temperatury sprzyjają tworzeniu zeolitów o szkielecie typu S4R, natomiast niskie promują formowanie się struktur typu D6R.

W przypadku syntez przebiegających w kilku stopniach najczęściej etap pierwszy obejmuje rozpuszczenie lub aktywację nierozpuszczalnych składników w celu zwiększenia zawartości krzemu i glinu w roztworze. Natomiast etap drugi polega zazwyczaj na właściwej syntezie hydrotermicznej, podczas której w kontrolowanych warunkach temperatury i ciśnienia następuje krystalizacja zeolitu o pożądanej strukturze. Każda z wymienionych metod posiada szereg wad i zalet (Hui i Chao, 2006). Niewątpliwą przewagą syntez jednostopniowych jest ich prostota, jednak w efekcie często otrzymywane są zeolity o średniej lub niskiej czystości i gorszym stopniu wykryształizowania. Wyższą efektywność i lepiej wykształcone struktury można otrzymać stosując fale ultradźwiękowe

i mikrofałę, natomiast związane jest to ze wzrostem kosztów procesu. Niezależnie od stosowanego wariantu syntezy hydrotermicznej, generowany jest roztwór posyntezy, inaczej nazywany przesączem, ściekiem poreakcyjnym lub ubocznym produktem reakcji otrzymywania zeolitów. Dzięki badaniom przeprowadzonym przez Panka i in. (2021) udowodniono jednak, że powstały w reakcji hydrotermicznej alkaliczny przesącz stanowi cenne źródło krzemu i glinu, a ponadto pozwala na ograniczenie zużycia wodorotlenku sodu w kolejnych etapach procesu. Wielokrotne wykorzystanie przesączu przyczynia się do zwiększenia ekologicznej efektywności procesu syntezy, zgodnie z zasadami „zielonej chemii”¹.

Zeolity stanowią istotną grupę materiałów stosowanych w licznych procesach adsorpcyjnych. Natomiast sam proces adsorpcji jest uznawany za jedną z najskuteczniejszych i najbardziej uniwersalnych metod stosowanych do oczyszczania wody i ścieków. Już w 1900 roku opatentowano rozwiązanie z wykorzystaniem węgla aktywnego do oczyszczania wody w procesie adsorpcji (Majji i in., 2021). Z upływem lat i rozwojem technologii oprócz powszechnie stosowanego węgla aktywnego zaczęto wykorzystywać inne materiały, w tym naturalne (m.in. glinę, zeolit, biomasę), syntetyczne (m.in. żel krzemionkowy, tlenki metali, polimery) oraz hybrydowe (m.in. MOFs (ang. *Metal Organic Frameworks*), nanorurki węglowe, tlenek grafenu) (Wanigarathna i in., 2020). W zależności od mechanizmu oddziaływania pomiędzy adsorbentem a adsorbentem wyróżniono dwa główne typy adsorpcji: fizyczną oraz chemiczną. Za adsorpcję fizyczną odpowiadają słabsze oddziaływania elektrostatyczne lub siły van der Waalsa, natomiast w przypadku chemisorpcji charakterystyczne są silniejsze wiązania kowalencyjne. Podstawowa różnica dotyczy również formy adsorpcji, która dla fizysorpcji jest wielowarstwowa, natomiast dla chemisorpcji – monowarstwowa (Chowdhury i Das Saha, 2011; Kecili i Hussain, 2018). Analiza izoterm adsorpcji stanowi kluczowy element oceny procesu. Modele matematyczne wykorzystywane w tym celu opisują zależności pomiędzy adsorbentem a adsorbentem w układzie znajdującym się w stanie równowagi. Do najczęściej stosowanych izoterm adsorpcji zaliczane są izotermy: Langmuira, Freundlicha, Dubinina-Raduszkiewicza, Temkina, Sipsa, Totha i Redlicha-Petersona.

¹ W niniejszej pracy termin „zielona chemia” rozumiany jest jako koncepcja projektowania sorbentów i prowadzenia procesów sorpcji w taki sposób, aby zredukować lub całkowicie wyeliminować szkodliwe substancje i odpady trudne do zagospodarowania. Jednocześnie dbając o jak najniższe zużycie energii i surowców do procesów.

Innowacyjność przedstawionych w pracy autorskich badań polega na zintegrowaniu w jedną, spójną koncepcję analizy wyzwań środowiskowych związanych zarówno z energetyką konwencjonalną, jak i odnawialną. W pracy zaproponowano kompleksowe podejście do zagospodarowania produktów ubocznych powstających w sektorze energetyki (konwencjonalnej i niekonwencjonalnej), w tym popiołów lotnych oraz zużytych paneli fotowoltaicznych jako surowców do syntezy efektywnych sorbentów zeolitowych, które wykorzystano do usuwania rtęci ze ścieków generowanych w procesie mokrego odsiarczania spalin.

Na szczególną uwagę zasługuje nowatorski charakter przeprowadzonych badań, w których wykonano zarówno testy sorpcji metodą statyczną, jak i dynamiczną w ocenie efektywności zeolitów w usuwaniu jonów rtęci ze ścieków przemysłowych. Statyczne testy adsorpcji umożliwiły określenie parametrów izoterm i charakterystyki procesu, natomiast testy dynamiczne, przeprowadzone w warunkach przepływu przez kolumnę ze złożem zeolitowym, pozwoliły na odwzorowanie rzeczywistych warunków eksploatacyjnych. Tego rodzaju podejście, rzadko spotykane w dostępnych publikacjach, łączy walory naukowe z aplikacyjnymi.

Zastosowanie metod numerycznych, w tym koncepcji planowania eksperymentu, stanowi istotny element innowacyjnego charakteru pracy, ponieważ nie tylko wspiera optymalizację procesu badawczego, ale także pozwala na ograniczenie liczby powtórzeń eksperymentów oraz identyfikację kluczowych zależności między zmiennymi eksperymentalnymi. Takie zintegrowane podejście badawcze, obejmujące zarówno etap projektowania procesu, modelowania numerycznego, jak i eksperymentalnej realizacji syntezy zeolitów z materiałów odpadowych, jest rzadko spotykane w literaturze międzynarodowej. Metody DOE (ang. *Design of Experiments*) stosowane są głównie do optymalizacji już istniejących i dobrze zdefiniowanych procesów technologicznych. Przedstawiona koncepcja oraz realizacja badań jest spójna z ideą GOZ (gospodarka o obiegu zamkniętym) i stanowi oryginalny wkład w rozwój dziedziny nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

Głównym celem niniejszej dysertacji jest opracowanie efektywnych, a jednocześnie zrównoważonych i przyjaznych dla środowiska metod syntezy zeolitów z odpadów przemysłowych o wysokiej zawartości krzemionki. Istotnym elementem badań jest ich potencjalne wykorzystanie jako sorbentów w usuwaniu jonów rtęci ze ścieków IMOS. Cele cząstkowe pracy obejmują zarówno aspekty związane z warunkami syntezy zeolitów, jak i ocenę ich właściwości sorpcyjnych w odniesieniu do rzeczywistych ścieków przemysłowych. Szczegółowe cele badawcze przedstawiono poniżej:

1. Otrzymywanie zeolitów z materiałów odpadowych

Synteza zeolitów typu A i X metodą hydrotermiczną z wykorzystaniem materiałów odpadowych o wysokiej zawartości krzemionki tj. popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla kamiennego oraz produktu termolitycznego rozkładu paneli fotowoltaicznych.

2. Optymalizacja procesu syntezy zeolitów

Zidentyfikowanie zależności między warunkami syntezy takimi jak temperatura i czas reakcji, rodzaj i stężenie środka alkalicznego, stopień rozdrobnienia surowca, a strukturą krystaliczną materiałów porowatych przy użyciu metod planowania eksperymentu DOE (ang. *Design of Experiments*) (pełnego dwupoziomowego planu eksperymentalnego).

3. Ocena ekologiczności procesu

Zbadanie możliwości ponownego wykorzystania przesączu² z reakcji hydrotermicznej w celu minimalizacji ścieków generowanych w procesie syntezy.

4. Ocena właściwości sorpcyjnych

Przeprowadzenie testów sorpcji metodami statyczną i dynamiczną, w tym analiza izoterm adsorpcji w celu określenia mechanizmów i efektywności otrzymanych zeolitów w usuwaniu rtęci z monokationowego roztworu modelowego.

5. Ocena efektywności działania zeolitów w odniesieniu do rzeczywistych ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin

Ocena efektywności zeolitów w usuwaniu rtęci z rzeczywistych ścieków z instalacji MOS w systemach dynamicznych (kolumnowych).

² Przesącz stanowi ciekły produkt uboczny syntezy hydrotermicznej, uzyskiwany w wyniku filtracji mieszaniny poreakcyjnej.

Zakres prac i badań obejmował wieloetapowe podejście do zagospodarowania wybranych odpadów przemysłowych sektora energetycznego poprzez ich wykorzystanie w syntezie zeolitów i zastosowanie otrzymanych materiałów w procesach sorpcji rtęci z roztworów wodnych.

W części teoretycznej analizie poddano aktualne problemy środowiskowe związane z emisją rtęci oraz materiałami odpadowymi takimi jak popioły lotne i zużyte panele fotowoltaiczne. Przedstawiono również właściwości i potencjał sorpcyjny materiałów zeolitowych oraz mechanizmy adsorpcji rtęci.

W części eksperymentalnej wyodrębniono **cztery główne etapy** odpowiadające kluczowym obszarom badawczym, które zilustrowano i opisano poniżej (rys.1).



Rysunek 1. Koncepcja i przebieg badań pracy doktorskiej

ETAP I: Dobór i charakterystyka surowców do syntezy materiałów zeolitowych

Na początku prac dokonano identyfikacji i oceny surowców odpadowych mogących posłużyć jako źródła krzemu i glinu w procesie syntezy zeolitów. Wytypowano dwa główne materiały:

- popiół lotny pochodzący ze spalania węgla kamiennego, wykorzystany do otrzymania zeolitu typu X,
- frakcję termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego o wysokiej zawartości krzemionki.

Materiały te poddano kompleksowej charakterystyce fizykochemicznej, obejmującej m.in. analizę składu chemicznego, morfologii, składu fazowego oraz rozkładu wielkości cząstek.

Etap II: Synteza zeolitów wspomagana planowaniem eksperymentu (DOE)

W celu zoptymalizowania warunków syntezy i ograniczenia liczby niezbędnych prób laboratoryjnych, opracowano pełny dwupoziomowy plan statystyczny typu PS/DK2⁴ zgodnie z metodą DOE. Na jego podstawie przeprowadzono szereg reakcji hydrotermicznych prowadzących do otrzymania próbek zeolitów typu X i A. Następnie dokonano oceny efektywności poszczególnych syntez poprzez jakościową analizę dyfraktogramów XRD, identyfikując zależności między zmiennymi procesowymi, a jakością otrzymanych struktur.

Etap III: Sorpcja rtęci metodą statyczną z użyciem otrzymanych materiałów

Zeolity o najlepiej wykształconej strukturze krystalicznej (X i A) wykorzystano jako adsorbenty jonów rtęci(II) z monokationowych roztworów wodnych. W pierwszym etapie badań sorpcyjnych przeprowadzono eksperymenty statyczne na roztworach modelowych. Analizowano wpływ: pH, czasu kontaktu, masy adsorbentu i stężenia adsorbentu na efektywność usuwania rtęci. Otrzymane dane korelowano z klasycznymi modelami izoterm dwu- i trójparametrowymi, takimi jak: Langmuira, Freundlicha, Dubinina-Raduszkiewicza, Sipsa, Totha oraz Redlicha-Petersona.

Etap IV: Ocena efektywności zeolitów w dynamicznej sorpcji rtęci ze ścieków pochodzących z procesu mokrego odsiarczania spalin

Ostatni etap badań obejmował eksperymenty sorpcyjne prowadzone metodą dynamiczną zarówno dla roztworów sztucznych, jak i rzeczywistego ścieku pochodzącego z instalacji mokrego odsiarczania spalin (MOS). Przeprowadzono analizę skuteczności usuwania rtęci w warunkach przepływowych, porównując uzyskane dane z modelami dynamicznymi takimi jak: Wolborskiej, Boharta-Adamsa oraz Yoona-Nelsona. Etap ten stanowił zwieńczenie badań i weryfikację skuteczności opracowanych sorbentów w kontekście rzeczywistego usuwania rtęci ze ścieków przemysłowych.

W oparciu o założenia pracy postawiono następujące hipotezy badawcze, które stanowiły podstawę i kierunek prowadzonych badań:

1. Efektywność syntezy hydrotermicznej:

Zastosowanie metod planowania eksperymentu DOE pozwala na przeprowadzenie efektywnych syntez otrzymywania struktur zeolitowych typu X i A z odpadowych źródeł krzemionki oraz dobór optymalnych warunków reakcji.

2. Ekologiczność procesu:

Cykliczne zastosowanie przesączu alkalicznego w procesie syntezy zeolitów pozwala uzyskać produkty o porównywalnej strukturze do tych, które zostały otrzymane przy użyciu pierwotnego roztworu alkalicznego zgodnie z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym.

3. Właściwości sorpcyjne:

Zeolity typu A oraz X wykazują wysoką efektywność usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych, a struktura i właściwości konkretnego zeolitu zależne są od warunków jego syntezy.

4. Wpływ warunków sorpcji na efektywność procesu wraz z identyfikacją jej mechanizmów:

Przeprowadzenie testów sorpcji jonów rtęci w warunkach statycznych z uwzględnieniem parametrów takich jak: pH, stężenie adsorbentu, ilość adsorbentu oraz czas kontaktu, umożliwia określenie zależności efektywności sorpcji od analizowanych parametrów, dopasowanie modeli adsorpcji do wyników eksperymentalnych oraz identyfikację mechanizmów sorpcji.

5. Badanie usuwania jonów rtęci ze ścieków rzeczywistych z wykorzystaniem adsorbentów zeolitowych:

Zeolity otrzymane z odpadowych źródeł krzemionki mogą być wykorzystane jako skuteczne adsorbenty do usuwania rtęci ze ścieków z instalacji MOS, zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. WYBRANE PROBLEMY ŚRODOWISKOWE SEKTORA ENERGETYCZNEGO

Część teoretyczna niniejszej dysertacji poświęcona jest przeglądowi literatury w zakresie wyzwań środowiskowych z jakimi mierzy się obecnie sektor energetyczny zarówno w obszarze energetyki konwencjonalnej, jak i niekonwencjonalnej. Energetyka konwencjonalna należy do głównych źródeł antropogenicznych emisji rtęci do atmosfery wynikających ze spalania paliw kopalnych. Ponadto, ścieki wytwarzane w procesie mokrego odsiarczania spalin również zawierają liczne zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne, w tym związki rtęci, które mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla środowiska wodnego. Dodatkowo, kolejny problem dotyczy powstawania ubocznych produktów spalania węgla, w tym popiołu lotnego oraz konieczności jego składowania, bądź poszukiwania rozwiązań alternatywnych pod kątem możliwości jego wykorzystania.

W kontekście rozwijającej się energetyki niekonwencjonalnej stoimy przed nowym wyzwaniem – rosnącą liczbą zużytych paneli fotowoltaicznych, które będą wymagały odpowiedniego zagospodarowania z uwzględnieniem odzysku cennych surowców.

Finalnie, niezależnie od sposobu wytwarzania energii, generowane są produkty odpadowe, które wymagają kompleksowego, innowacyjnego rozwiązania w zakresie gospodarki nakierowanej na ponowne wykorzystanie tak, aby minimalizować konieczność ich składowania.

Kolejne podrozdziały dedykowane są procesom adsorpcyjnym służącym do usuwania zanieczyszczeń środowiskowych, w tym metali ciężkich oraz zeolitom jako sorbentom, które mogą zostać otrzymane dzięki wykorzystaniu materiałów odpadowych z sektora energetyki konwencjonalnej i odnawialnych źródeł energii.

1.1 Toksyczność rtęci, jej wpływ na środowisko oraz emisja w sektorze energetycznym

Rtęć (pierwiastek o masie atomowej 200,59 g/mol i liczbie atomowej 80) jest unikalnym pierwiastkiem o charakterystycznych właściwościach – jedynym pozostającym w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej. Gęstość rtęci jest około 13,5 razy większa niż wody, temperatura topnienia wynosi $-38,8^{\circ}\text{C}$, a temperatura wrzenia $356,7^{\circ}\text{C}$ (Wang i in., 2012).

Właściwości chemiczne rtęci są bardzo interesujące, ponieważ w zależności od formy w jakiej występuje, dawki, czasu ekspozycji, drogi wchłaniania może w różnym stopniu oddziaływać na organizmy żywe. Klasyfikacja HSBC (ang. *Hard and Soft Acids and Bases*)

Ralph Pearson opisuje rtęć jako „miękką sferę” (ang. *soft sphere*) z powodu obecnych wysoce spolaryzowanych elektronów na zewnętrznej powłoce. Dzięki temu możliwe jest przyciąganie ligandów zawierających atomy donorowe, w tym siarkę, selen, fosfor oraz jony halogenkowe, jak jodki (I^-), bromki (Br^-), chlorki (Cl^-). Szczególne powinowactwo do Hg^{2+} wykazują związki posiadające grupy tiolowe, zwane merkaptanami (Ferreira-Rodríguez i in., 2021).

Wyróżnia się cztery główne formy rtęci występujące w środowisku tj.: elementarna (Hg^0), utleniona (Hg^{2+}), metylortęć ($MeHg$), oraz związana z cząstkami stałymi (Hg_p). Pierwiastek ten po uwolnieniu do atmosfery i przejściu przez cykl przemian chemicznych zdolny jest do akumulacji w wodzie i glebie, co stanowi poważne zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi (Ferreira-Rodríguez i in., 2021).

Według UNGMA (ang. *United Nations Global Mercury Assessment*) w 2018 r. najwyższy procent emisji rtęci do powietrza spowodowany był działalnością górniczą (37,5 %), spalaniem paliw kopalnych przez elektrownie i zakłady przemysłowe (19 %) oraz spalaniem paliw kopalnych w sektorze mieszkaniowym (2,55 %). Wśród dodatkowych źródeł emisji rtęci wymienia się m.in. produkcję cementu (10,5 %), metali nieżelaznych (10,3 %), produkcję złota (3,8 %) i monomeru chlorku winylu (2,6 %), czy też spalanie biomasy (2,3 %) (Outridge i in., 2018).

Rtęć nieorganiczna i organiczna charakteryzują się odmiennymi właściwościami w kontekście środowiskowym i biologicznym. Ze względu na tematykę zagadnień poruszanych w pracy, rozważania na temat wpływu rtęci na środowisko i organizmy żywe ograniczone zostaną do opisu nieorganicznych form rtęci, szczególnie Hg^{2+} .

Rtęć nieorganiczna występująca w trzech formach tj. Hg^0 , Hg_2^{2+} i Hg^{2+} charakteryzuje się niską biodostępnością drogą doustną i poziomem wchłaniania wynoszącym od 7 do 15 % w zależności od spożytej dawki. Farmakokinetyka i biotransformacja rtęci zależy ściśle od jej stanu chemicznego i fizycznego (Park i Zheng, 2012).

Potencjał toksyczny rtęci zależy ściśle od jej rozpuszczalności. Zasadniczo, związki Hg_2^{2+} wykazują niższą toksyczność w porównaniu do Hg^{2+} ze względu na słabszą rozpuszczalność w wodzie. Natomiast kationy rtęci łatwiej przenikają przez ściany przewodu pokarmowego w porównaniu do rtęci występującej w formie elementarnej, która wykazuje niższą reaktywność (Wang i in., 2012).

Rtęć występująca w formie Hg^{2+} jest najstabilniejszą formą rtęci obecną w roztworach wodnych. Najczęściej spotykane nieorganiczne związki Hg^{2+} to siarczek rtęci (HgS), tlenek rtęci (HgO), siarczan rtęci ($HgSO_4$) oraz chlorek rtęci ($HgCl_2$). Rtęć w postaci Hg^{2+} jest słabo

wchłaniana przez organizm (po spożyciu HgCl_2 , wchłanianiu podlega mniej niż 2 % jego ilości) jednak przepuszczalność jest ściśle uzależniona od czasu ekspozycji (Norseth i Clarkson, 1971). Hg^{2+} ma zdolność wiązania się z aminokwasami zawierającymi siarkę z taką samą siłą jak Hg^0 . Ponadto, możliwe jest gromadzenie w płynie owodniowym i tkankach płodu, mimo że nie jest w stanie skutecznie przeniknąć przez barierę krew-mózg (Park i Zheng, 2012).

Jony rtęci powodują trwałe uszkodzenia układu ruchowego, odpornościowego i oddechowego (Han i in., 2019; Hassan i in., 2021; Zhao i in., 2020). Istotny jest również fakt, że Hg^{2+} może zostać przekształcona w metylortęć (MeHg) w roślinach lub mikroorganizmach w środowisku wodnym, co czyni ją znacznie bardziej toksyczną niż Hg^{2+} ze względu na możliwość przenikania przez biofilmy i gromadzenia w organizmach żywych poprzez łańcuch pokarmowy (Al-Sulaiti i in., 2022; Colvin i in., 2016).

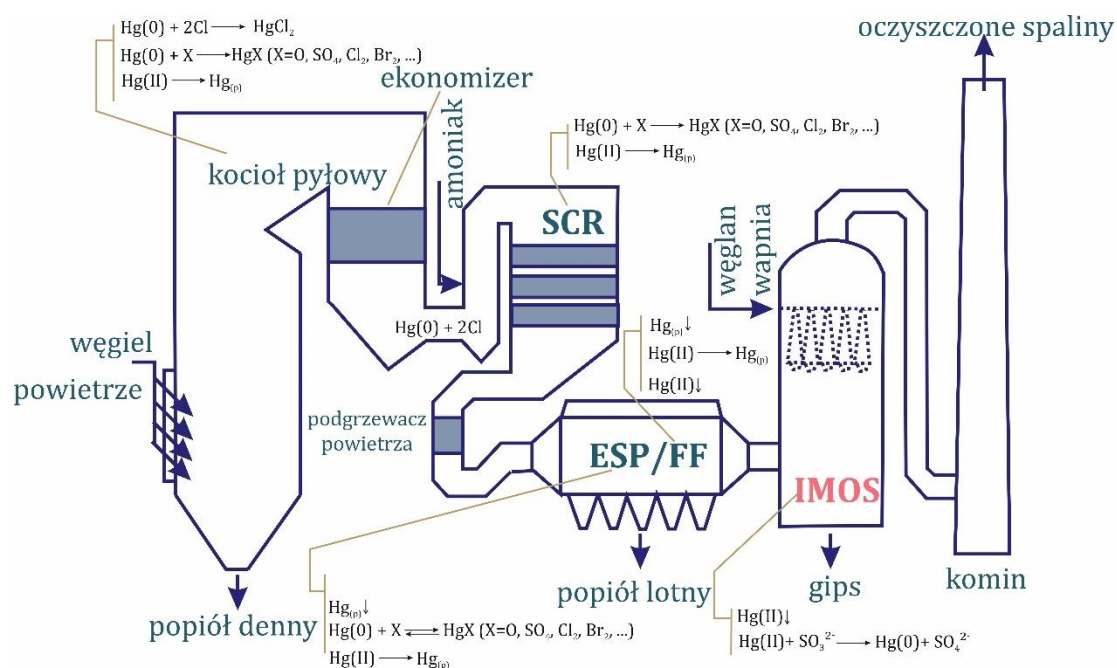
Emisje rtęci w sektorze energetycznym

Kontrola emisji zanieczyszczeń generowanych w procesie spalania węgla takich jak SO_x , NO_x , pyły oraz metale ciężkie, do których należy rtęć, warunkowana jest szeregiem dyrektyw. Kluczowym dokumentem w zakresie emisji pochodzących z instalacji przemysłowych jest dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola), znowelizowana dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2024/1785 z dnia 24 kwietnia 2024 r. w sprawie zmiany dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) i dyrektywy Rady 1999/31/WE w sprawie składowania odpadów, zwana dyrektywą IED (ang. *Industrial Emissions Directive*). Zgodnie z Dyrektywą IED oraz załącznikiem BREF (ang. *Best Available Techniques Reference Document*) zależności od nominalnej mocy obiektu oraz spalanego paliwa normy emisji rtęci kształtują się następująco:

- $<9 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dla jednostki opalanej węglem kamiennym o mocy poniżej 300 MWt,
- $<10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dla jednostki opalanej węglem brunatnym o mocy poniżej 300 MWt,
- $<4 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dla jednostki opalanej węglem kamiennym o mocy powyżej 300 MWt,
- $<7 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dla jednostki opalanej węglem brunatnym o mocy powyżej 300 MWt.

Stężenie rtęci oraz to, w jakich formach występuje w spalinach, jest ściśle uzależnione od jej zawartości w węglu, temperatury panującej w komorze spalania, a także ilości halogenków

obecnych w paliwie, które powodują utlenianie elementarnej formy rtęci. Szczególnie istotny jest rodzaj spalanego węgla, gdyż różnica między zawartością rtęci w węglu kamiennym i brunatnym jest znaczna i może przyjmować wartość nawet 1 mg/kg w przypadku węgla brunatnych. Natomiast średnio kształtuje się na ona poziomie 0,322 mg/kg (Olkuski, 2007).



SCR – ang. *Selective Catalytic Reduction* (System Selektywnej Katalitycznej Redukcji), ESP – ang. *Electrostatic Precipitator* (Elektrofiltry), FF – ang. *Fabric Filter* (Filtry workowe), IMOS – Instalacja Mokrego Odsiarczania Spalin.

Rysunek 2. Transformacja i redukcja rtęci w urządzeniach kontroli emisji zanieczyszczeń powietrza w elektrowniach węglowych (Zhang i in., 2016)

Prezentowany powyżej schemat (rys. 2) przedstawia redukcję poszczególnych form Hg w zależności od stosowanych systemów oczyszczania spalin. Już na etapie działania systemu selektywnej katalitycznej redukcji SCR (ang. *Selective Catalytic Reduction*) stosowanym do redukcji tlenków azotu (NO_x) rozpoczyna się proces utleniania rtęci elementarnej Hg^0 zwiększając udział Hg^{2+} . Dzieje się tak na skutek działania katalizatorów SCR złożonych zazwyczaj z V_2O_5 , WO_3 , TiO_2 . Głównym czynnikiem utleniającym Hg^0 w układzie SCR jest chlor. Dodatkowo, na powierzchni aktywnej katalizatora SCR zachodzą reakcje redoks Hg - Cl oraz reakcje układu NO- NH_3 (Zhang i in., 2016).

W kolejnym kroku, dzięki wykorzystaniu elektrofiltrów ESP (ang. *Electrostatic Precipitator*), które są najczęściej stosowanym urządzeniem odpylającym, możliwe jest usuwanie rtęci związanej z cząstkami stałymi (Hg_p) (Wang i in., 2010). Niewielka ilość rtęci w postaci Hg^{2+} może zostać zaadsorbowana na popiele lotnym i usunięta przez ESP. Na

efektywność procesu usuwania rtęci na tym etapie wpływa zawartość niedopalonego węgla, a także właściwości fizykochemiczne i skład mineralny popiołu lotnego. Jednak całkowita efektywność usuwania rtęci przy wykorzystaniu ESP mieści się w przedziale 20 – 40 % zakładając zawartość niedopalonego węgla na poziomie około 5 %. Oprócz elektrofiltrów stosowane są również filtry workowe (tkaninowe) FF (ang. *Fabric Filter*), które dedykowane są szczególnie dla drobnych cząstek do kontroli emisji PM_{2.5}, PM₁₀ oraz częściowo PM₁. Średnia skuteczność usuwania rtęci w postaci Hg_P szacowana jest na około 67 %, natomiast FF są również w stanie usunąć ponad 50 % rtęci w formie Hg²⁺ (Wang i in., 2010; Wang i in., 2009).

System mokrego odsiarczania spalin IMOS służy do kontroli emisji SO₂ w elektrowniach węglowych. W procesie odsiarczania usuwana jest również rtęć w formie Hg²⁺, poprzez jej rozpuszczanie w zawieszynie stosowanej do usuwania SO₂, a skuteczność szacowana jest na około 45 % (Lee i in., 2006). Istnieje jednak ryzyko redukcji rozpuszczonej Hg²⁺ do Hg⁰, która następnie w postaci reemisji emitowana jest do atmosfery. Dlatego tak ważny jest etap stabilizacji Hg²⁺ w zawieszynie. Instalacja mokrego odsiarczania spalin jest kluczowym etapem w technologiach współusuwania rtęci w elektrowniach węglowych. Wysoka zawartość chloru w węglu, działanie instalacji SCR oraz dodatki halogenowe mogą zwiększyć udział Hg²⁺ w spalinach przed IMOS, co podnosi ogólną efektywność wychwytu rtęci (Zhang i in., 2016).

1.2 Wyzwania w zakresie gospodarki ściekowej w sektorze energetyki węglowej w tym ścieków generowanych w instalacji mokrego odsiarczania spalin

Wpływ sektora energetyki konwencjonalnej na środowisko jest wieloetapowy i nie sprowadza się wyłącznie do emisji rtęci i innych zanieczyszczeń do atmosfery. Znaczącym problemem jest również gospodarka ściekowa, szczególnie w kontekście procesów oczyszczania spalin w elektrowniach węglowych (Tripathi i in., 2015). Ze względu na zakres realizowanych badań, niniejszy podrozdział skoncentrowany jest na charakterystyce oraz problematyce ścieków generowanych w instalacji mokrego odsiarczania spalin.

Elektrownie oparte na paliwach kopalnych wykorzystują wodę (gruntową lub powierzchniową) do wytwarzania pary w celach chłodniczych (turbiny parowe) oraz w niektórych procesach oczyszczania spalin, czy przeróbce popiołu. Tak szerokie wykorzystanie wody generuje ścieki, których zrzuty do rzek oraz jezior stanowią zagrożenie dla zdrowia ludzi i całego środowiska (Carpenter, 2018).

W dokumencie *Environmental Assessment for Final Supplemental Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Steam Electric Power Generating Point Source Category* (ELG) opublikowanym w kwietniu 2024 roku przez EPA (ang. *U.S. Environmental Protection Agency*) wskazano trzy główne strumienie ścieków powstające w elektrowniach opartych na paliwach kopalnych wykorzystujących układ pary wodnej jako medium (EPA, 2024).

1. **Strumień ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS)**, powstający podczas procesu oczyszczania gazów spalinowych. Skład chemiczny ścieków jest ściśle uzależniony od parametrów prowadzenia procesu. Kluczowe znaczenie mają również: rodzaj węgla, stosowane sorbenty, poziom zawrotu zawiesiny w absorberze, a także systemy kontroli zanieczyszczeń powietrza stosowane przed IMOS. W ściekach pochodzących z IMOS znajdują się zarówno rozpuszczone substancje stałe TDS (ang. *Total Dissolved Solids*), zawiesiny TSS (ang. *Total Suspended Solids*), halogeny, metale oraz inne toksyczne zanieczyszczenia, w tym arsen i selen (EPA, 2024).
2. **Strumień ścieków wytwarzany podczas transportu cząsteczek popiołu dennego**. Podobnie, jak w przypadku ścieków z IMOS woda transportująca cząstki popiołu dennego zawiera znaczne ilości substancji takich jak TDS, TSS, metale ciężkie. Mimo, iż stężenia TSS zazwyczaj są niskie, to nadal obecne są zanieczyszczenia takie jak arsen, brom, czy selen głównie występujące w formie rozpuszczonej (EPA, 2024).
3. **Odcieki z różnych procesów przemysłowych - CRL** (ang. *Combustion Residual Leachate*) obejmujące odcieki ze składowisk ubocznych produktów spalania lub ze zbiorników retencyjnych. Skład chemiczny ścieków CRL zbliżony jest do ścieków z IMOS (EPA, 2024).

W procesie mokrego odsiarczania spalin dwutlenek siarki reagując z zawiesiną wodorotlenku wapnia tworzy siarczyn wapnia (CaSO_3). Natomiast w wyniku reakcji utleniania powstaje uwodniony siarczan wapnia ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) stanowiąc materiał handlowy (gips). Ścieki z instalacji mokrego odsiarczania spalin powstają po wytrąceniu i odwodnieniu gipsu (Ścieżyńska i in., 2024) i należą do jednych z najtrudniejszych do oczyszczenia strumieni ścieków występujących w elektrowniach. Jakość ich zależna jest od wielu czynników takich jak: rodzaj węgla, stosowany sorbent, źródło wody uzupełniającej, konstrukcja i materiał instalacji, systemy kontroli zanieczyszczeń powietrza działających przed systemem IMOS. Sorbent wapienny może wprowadzić do strumienia ścieków żelazo lub aluminium, natomiast spalany węgiel przyczynia się do powstawania chlorków, fluorków, siarczanów oraz metali takich jak arsen, bor, kadm, rtęć, selen, czy cynk. Uzdatanianie ścieków IMOS znacznie utrudnia ich duża zmienność składu i natężenia przepływu nawet w obrębie tej samej elektrowni (Govindan i Fan, 2017). Przykładowe parametry i skład ścieków podano w tabeli poniżej (tabela 1) (Ogiermann i in., 2012).

Tabela 1. Przykładowe parametry i skład ścieków z IMOS (Ogiermann i in., 2012)

Parametr (jednostka)	Wartość
Temperatura (°C)	30 – 60
pH	5 – 9,5
Zawiesiny (mg/dm ³)	<40
ChZT (mg/dm ³)	15 – 150
Chlorki (mg/dm ³)	6 000 – 40 000
Siarczany (mg/dm ³)	1 000 – 8 000
Siarczki (mg/dm ³)	<0,2
Siarczyny (mg/dm ³)	<20
Azotany (mg/dm ³)	50 – 1 500
Fluor (mg/dm ³)	30 – 200
Wapń (mg/dm ³)	4 000 – 22 000
Magnez (mg/dm ³)	200 – 5 600
Sód (mg/dm ³)	75 – 1 200
Jon amonowy- NH ₄ ⁺ (mg/dm ³)	10 – 100
Arsen (mg/dm ³)	0,05 – 3
Glin (mg/dm ³)	–
Bor (mg/dm ³)	–
Kadm (mg/dm ³)	0,04 – 0,5
Chrom (mg/dm ³)	0,3 – 5
Kobalt (mg/dm ³)	–
Miedź (mg/dm ³)	0,1 – 1
Żelazo (mg/dm ³)	30 – 400
Ołów (mg/dm ³)	0,1 – 3
Rtęć (mg/dm ³)	0,1 – 0,8
Nikiel (mg/dm ³)	0,2 – 6
Selen (mg/dm ³)	–
Wanad (mg/dm ³)	–
Cynk (mg/dm ³)	0,4 – 8

Obok związków nieorganicznych ścieki IMOS zawierają także związki organiczne takie jak: węglowodory, estry, siloksany, halogenowane węglowodory i inne (Liu i in., 2022). Ze względu na wykorzystanie alkalicznych reagentów w procesie odsiarczania ścieki IMOS charakteryzują się wysokim pH, ich temperatura wynosi od 40 do 70 °C i przyjmują zwykle

żółtą lub brązową barwę wynikającą z obecności rozpuszczonych w nich związków organicznych oraz metali ciężkich (Ścieżyńska i in., 2024).

Nieoczyszczone ścieki z IMOS mogą być wyjątkowo niebezpieczne dla środowiska ze względu na możliwość kumulowania się toksycznych substancji w łańcuchu pokarmowym prowadząc do pojawienia się chorób przewlekłych oraz zaburzeń rozwojowych u ludzi i zwierząt. Związki te mogą mieć kancerogeny charakter, powodować niewydolność oddechową, a nawet śmierć (Ścieżyńska i in., 2024). Aby zapobiec potencjalnemu zagrożeniu środowiska niezbędne jest oczyszczanie ścieków, które ściśle regulują przepisy ochrony środowiska Unii Europejskiej. Głównym dokumentem regulującym kwestie gospodarki wodnej jest Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 roku ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (Dyrektywa 2000/60/WE, 2000) zwana również Ramową Dyrektywą Wodną. Celem Ramowej Dyrektywy Wodnej jest zachowanie i poprawa stanu wód powierzchniowych i podziemnych, zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym. Dokument zawiera listę głównych zanieczyszczeń podlegających regulacjom. Dodatkowo w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 roku (Dyrektywa 2013/39/UE, 2013) przedstawiono wykaz substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej. Wśród nich znajdują się substancje niebezpieczne wytwarzane w elektrowniach węglowych służące między innymi do chlorowania wody chłodzącej oraz związki rtęci obecne np. w ściekach z instalacji MOS. W Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 16 grudnia 2008 roku podkreślono znaczenie identyfikacji przyczyn zanieczyszczenia wód powierzchniowych oraz zwalczanie emisji u źródeł ze względu na wysokie zagrożenie dla organizmów wodnych, akumulację zanieczyszczeń w ekosystemie, utratę siedlisk i różnorodności biologicznej, jak i zagrożenia dla zdrowia ludzkiego. Zawarto w niej ściśle normy jakości dla substancji priorytetowych oraz dla niektórych innych substancji zanieczyszczających ustalając ich maksymalne dopuszczalne stężenie w wodach powierzchniowych (Dyrektywa 2008/105/UE, 2008).

Bezpośredni zrzut zanieczyszczeń do wód gruntowych jest zabroniony, co zawarto w Dyrektywie z 2006 roku w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu (Dyrektywa 2006/118/WE, 2006). Jest to niezwykle istotne ze względu na fakt, że wody podziemne stanowią najbardziej wrażliwe i największe zasoby wody słodkiej w Unii Europejskiej, oraz stanowią źródło publicznego zaopatrzenia w wodę pitną w wielu regionach. Dokładnie sprecyzowano również procedurę oceny stanu chemicznego wód podziemnych, normy jakości obejmujące dopuszczalne stężenie

azotynów i pestycydów, a także obowiązek ustalenia wartości progowych, np. jonów siarczanowych, amonowych, chlorkowych, arsenu, kadmu, ołowiu czy rtęci.

Celem Ramowej Dyrektywy Wodnej jest kontrola zrzutów do wód powierzchniowych oparta na:

- kontroli emisji w oparciu o najlepsze dostępne techniki BAT (ang. *Best Available Techniques*) lub,
- odpowiednich dopuszczalnych wielkości emisji.

Są one określone w Dyrektywie w sprawie emisji przemysłowych z 2010 roku (Dz. Urz. UE L 334/17 z 24 listopada, 2010). Załącznik II do ustawy zawiera listę substancji zanieczyszczających w odniesieniu do wody, co jest zgodne z limitami określonymi przez najlepsze dostępne techniki – BAT-AEL (ang. *Best Available Techniques-Associated Emission Level*). Założenia BAT w odniesieniu do dużych obiektów energetycznego spalania zawarte są w Decyzji Wykonawczej Komisji (UE) 2017/1442 (Komisja Europejska, 2017).

Wymagania dotyczące poziomów emisji zgodnych z założeniami BAT-AEL podane są jako wartość średnia dobową i odnoszą się do bezpośredniego zrzutu do odbiornika wodnego w punkcie, w którym emisja opuszcza instalację (tabela 2). Jednakże, pojedyncze strumienie ścieków powinny być oddzielane i oczyszczane osobno w zależności od zawartości zanieczyszczeń, aby zapobiec zanieczyszczeniu innych strumieni ścieków. Dotyczy to szczególnie wody z odpływu powierzchniowego, wody chłodzącej i ścieków z oczyszczania spalin (BAT-AEL, 2017).

Tabela 2. BAT-AEL dla bezpośrednich zrzutów do odbiornika wodnego z oczyszczania spalin (BAT-AEL, 2017)

Substancja/ Parametr, (jednostka)		Poziomy emisji powiązane z BAT
		Średnia dobową
Ogólny węgiel organiczny (TOC), (mg/dm ³)		20 – 50 ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾
Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), (mg/dm ³)		60 – 150 ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾
Zawiesina ogólna (TSS), (mg/dm ³)		10 – 30
Fluorek (F⁻), (mg/dm ³)		10 – 25 ⁽³⁾
Siarczan (SO₄²⁻), (mg/dm ³)		1,3 – 2,0 ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾
Siarczek (S²⁻), łatwo uwalniany, (mg/dm ³)		0,1 – 0,2 ⁽³⁾
Siarczyn (SO₃²⁻), (mg/dm ³)		1 – 20 ⁽³⁾
Metale i metaloidy	As, (µg/dm ³)	10 – 50
	Cd, (µg/dm ³)	2 – 5
	Cr, (µg/dm ³)	10 – 50
	Cu, (µg/dm ³)	10 – 50
	Hg, (µg/dm ³)	0,2 – 3
	Ni, (µg/dm ³)	10 – 50
	Pb, (µg/dm ³)	10 – 20
	Zn, (µg/dm ³)	50 – 200
⁽¹⁾ Zastosowanie ma BAT-AEL dla OWO lub BAT-AEL dla ChZT. Monitorowanie OWO jest preferowanym rozwiązaniem, ponieważ nie wiąże się z wykorzystaniem bardzo toksycznych związków.		

Substancja/ Parametr, (jednostka)	Poziomy emisji powiązane z BAT
	Średnia dobową
(2)	BAT-AEL stosuje się z wykorzystaniem bardzo toksycznych związków.
(3)	Wskazany BAT-AEL ma zastosowanie jedynie do ścieków spowodowanych stosowaniem mokrego IOS.
(4)	Wskazany BAT-AEL ma zastosowanie jedynie do obiektów energetycznego spalania stosujących związki wapnia w oczyszczaniu spalin.
(5)	Górna granica zakresu BAT-AEL może nie mieć zastosowania w przypadku silnie zasolonych ścieków (np. stężenia chlorków $\geq 5 \text{ g/dm}^3$) ze względu na zwiększenie rozpuszczalności siarczanu wapnia.
(6)	Wskazany BAT-AEL nie ma zastosowania do zrzutów do morza lub słonawych jednolitych części wód.

Obiekty przemysłowe zobowiązane są do zgłaszania ilości wytwarzanych zanieczyszczeń uwalnianych do atmosfery, gleby i wody, w tym metali ciężkich, pestycydów, gazów cieplarnianych i dioksyn znajdujących się na liście 91 kluczowych zanieczyszczeń. Dane te w odniesieniu do państw członkowskich Unii Europejskiej, Islandii, Lichtensteinu, Norwegii, Serbii i Szwajcarii publikowane są w Krajowym Rejestrze Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń PRTR (ang. *Pollutant Release and Transfer Register*) (E-PRTR, 2020).

Wśród metod oczyszczania ścieków pochodzących z IMOS znajdują się między innymi (Gingerich i in., 2018):

- metody fizykochemiczne, np. metody strącaniowe, koagulacja, elektrokoagulacja, procesy elektrochemiczne, adsorpcja, wymiana jonowa,
- metody biologiczne,
- metody membranowe (destylacja membranowa, mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja),
- procesy oparte na odparowywaniu cieczy (suszenie rozpyłowe, mechaniczna kompresja pary, termiczna kompresja pary).

Do najskuteczniejszych metod oczyszczania zalicza się odwróconą osmozę, mikrofiltrację, ultrafiltrację oraz wymianę jonową. Jednak charakteryzują się one wysokimi kosztami eksploatacji i dużym zużyciem energii (Shin i in., 2022). Procesy membranowe lub hybrydowe łączące osmozę z destylacją membranową również są efektywnym rozwiązaniem, natomiast pod względem ekonomicznym nieuzasadnione z powodu zanieczyszczenia membran w procesie mikroosmozy i konieczności ich częstej wymiany, co w przypadku dużych objętości ścieków powstających w procesie odsiarczania jest nieopłacalne (Lin i in., 2021). Metody biologiczne również mogą być stosowane dopiero po wstępnym oczyszczeniu ścieków polegającym na zmniejszeniu zasolenia, usunięciu toksycznych substancji takich jak związki organiczne odporne na biodegradację oraz metale ciężkie (Ścieżyńska i in., 2024). Oprócz wyżej wymienionych metod coraz częściej zwraca się uwagę na metody adsorpcyjne, które szerzej opisano w rozdziale 2.

1.3 Popiół lotny – charakterystyka i problemy środowiskowe

Emisja rtęci do atmosfery na skutek działalności energetyki konwencjonalnej, jak również generowanie ścieków w procesie mokrego odsiarczania gazów spalinowych nie są jedynymi problemami sektora energetycznego opartego na paliwach kopalnych. Innym problem negatywnie wpływającym na środowisko są powstające w procesie spalania węgla kamiennego i brunatnego popioły lotne stanowiące największy udział ubocznych produktów spalania.

Według normy PN-EN 450-1:2012 popiół lotny „otrzymywany jest przez elektrostatyczne lub mechaniczne wytrącanie drobnych cząsteczek z gazów odlotowych z palenisk opalanych zmielonym węglem, z dodatkiem lub bez materiałów współspalanych” (Polski Komitet Normalizacyjny, 2012). W oparciu o sumaryczną zawartość SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 oraz CaO , organizacja ASTM (ang. *American Society for Testing and Materials*) opracowała klasyfikację popiołów lotnych, wyróżniając klasę F, C oraz materiały pucolanowe – grupa N (tabela 3). Popioły klasy F powstają ze spalania węgla bitumicznego (kamiennego) lub antracytowego, natomiast popioły klasy C ze spalania węgla subbitumicznego lub lignitowego (brunatnego) i zawierają zazwyczaj znaczne ilości CaO .

Tabela 3. Klasyfikacja popiołów według normy ASTM C618-12A (ASTM C618-12A)

Składnik	Zawartość [% mas.]		
	pucolany N	popiół lotny klasy F	popiół lotny klasy C
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	≥ 70	≥ 70	≥ 50
SO_3	≤ 4	≤ 5	≤ 5
Strata prażenia	$\leq 10^a$	$\leq 6^a$	≤ 6
Alkalie ^c – $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ (w przeliczeniu na Na_2O)	$\leq 1,5^b$	$\leq 1,5^b$	$\leq 1,5^b$

^a – Wymaganie może być złagodzone do 12 %.

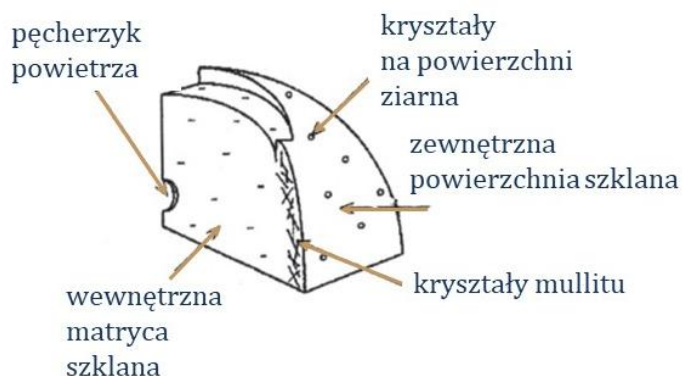
^b – Wymagane tylko w zastosowaniu w betonach z kruszywem reaktywnym.

^c – Równoważnik $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O}$.

Krzemionkowe popioły lotne są sferycznymi i szklistymi cząstkami o zróżnicowanych wymiarach, kolorze, krystaliczności i mikrostrukturze.

Rysunek 3 przedstawia model ziarnowy krzemionkowego popiołu lotnego, którego ziarno zbudowane jest z matrycy szklistej. W warstwie przypowierzchniowej znajdują się kryształy mullitu i β -kwarcu, natomiast powierzchnia szklista pokryta jest warstwą elektrostatycznie osadzonego grafitu (Dudas i Warren, 1987). Do głównych składników krzemionkowych popiołów lotnych w przeliczeniu na tlenki należą: SiO_2 i Al_2O_3 , natomiast

w mniejszej ilości występują również: Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Na_2O , K_2O (Zapatoczna-Sytek i in., 2013). Przykładowy skład chemiczny polskich popiołów lotnych przedstawiono w tabeli 4, natomiast przybliżony skład popiołów lotnych z innych regionów świata podano w tabeli 5.



Rysunek 3. Budowa ziarna popiołu lotnego (Dudas i Warren, 1987)

Tabela 4. Skład chemiczny (średni i graniczny) popiołów lotnych z węgla kamiennego i brunatnego (% mas.) (Zapatoczna-Sytek, 2005)

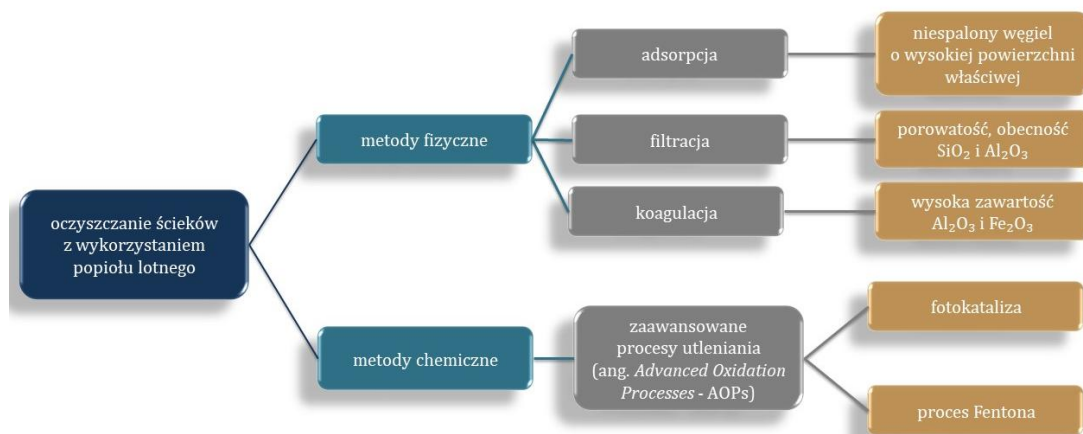
Składnik	Charakterystyczny typ popiołu lotnego		
	z węgla kamiennego (glinowo-krzemianowe)	z węgla brunatnego	
		(glinowo-krzemianowe)	(wapniowo-siarczanowe)
		Turów	Konin
SiO₂	52,0 (43 – 57)	48,0 (41 – 50)	45,0 (30 – 50)
Al₂O₃	20,0 (18 – 23)	31,0 (30 – 35)	8,0 (5 – 9)
Fe₂O₃	13,0 (7 – 16)	7,0 (14 – 20)	5,0 (4 – 6)
CaO	6,0 (4 – 10)	3,0 (2 – 4)	32,0 (25 – 48)
MgO	3,0 (1 – 5)	1,5 (0,1 – 1,0)	3,0 (2 – 4)
SO₃	1,0 (0,5 – 3,5)	0,5 (0,5 – 0,7)	7,1 (5 – 10)
Na₂O+K₂O	1,8 (1 – 3)	1,5 (0,1 – 0,3)	0,2 (ślady)

Tabela 5. Skład chemiczny popiołów lotnych z wybranych krajów (Mushtaq i in., 2019)

kraj	Skład chemiczny [% mas.]											Zastosowanie	Literatura
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	NaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃			
Polska	49,7	27,50	5,90	4,59	2,98	1,00	3,09	1,20	0,54	1,00	adsorpcja metali ciężkich	Adamczuk i Kołodyńska, 2015	
Rumunia	53,32	22,05	8,97	5,24	2,66	0,63	2,44	1,07	-	-	fotokataliza	Visa i in., 2015	
Indie	55,20	24,90	7,80	0,90	2,10	0,15	0,11	1,90	0,20	0,02	fotokataliza	Mazumder i Rano, 2018	
Chiny	46,49	40,56	4,27	4,37	0,45	0,08	0,27	1,88	0,63	0,34	filtracja membran.	Wei i in., 2016	
USA	43,65	21,03	25,48	2,58	-	1,25	-	-	-	1,03	koagulacja	Li i in., 2009	
Chiny	66,10	16,30	5,45	5,48	1,24	0,60	1,03	-	-	-	proces Fentona	Wang i in., 2017	
Kanada	35,46	18,16	10,35	15,53	0,74	-	3,68	1,15	0,25	6,49	adsorpcja metali	Appiah-Hagan i in., 2018	

Rosnące zapotrzebowanie na wydajne i ekonomicznie opłacalne metody oczyszczania ścieków zwiększyło zainteresowanie w obszarze recyklingu popiołów lotnych, gdyż został on uznany jako tani adsorbent. Ponadto, popiół lotny może być również katalizatorem do

stosowania w zaawansowanych procesach utleniania (Mushtaq i in., 2019). Rysunek 4 przedstawia przegląd metod oczyszczania ścieków, w których popiół lotny znalazł zastosowanie.

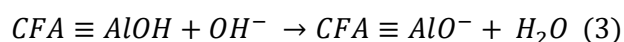
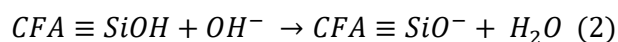


Rysunek 4. Metody oczyszczania ścieków z wykorzystaniem popiołu lotnego

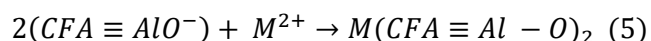
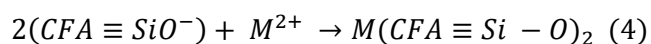
Niespalony węgiel znajdujący się w popiele lotnym umożliwia adsorpcję związków organicznych, barwników, fenoli, herbicydów, toksycznych metali, polichlorowanych bifenyli oraz wielu zanieczyszczeń nieorganicznych ze ścieków (Hower i in., 2017). Popioły lotne zdyspergowane w wodzie mają charakter alkaliczny i wykazują pH w przedziale od 10 do 13. Przy wysokiej wartości pH, powierzchnia popiołów lotnych posiada ładunek ujemny z potencjałem do usuwania jonów metali ciężkich z wody przez adsorpcję kontrolowaną przez oddziaływania elektrostatyczne lub metody strąceniowe (Cho i in., 2005). Tlenki obecne w popiołach lotnych w środowisku wodnym tworzą kompleksy z cząsteczkami wody np. $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Al}(\text{OH})^+$ na ich powierzchni (Chaudhary i Balomajumder, 2014). Aktywne tlenki glinu (Al_2O_3) i krzemu (SiO_2) oraz inne tlenki działają jako miejsca adsorpcji (Visa i Duta, 2013). Wysokie powinowactwo popiołu lotnego do jonów metali ciężkich przypisywane jest znajdującej się w nim krzemionce, której centralny jon Si^{4+} silnie przyciąga elektrony. Dlatego też tlen związany z krzemem posiada niską zasadowość i funkcjonuje na powierzchni krzemionki jako słaby kwas.

Adsorpcja należy do zjawisk powierzchniowych polegających na wysyceniu powierzchni adsorbentu cząsteczkami adsorbentu znajdującymi się w pobliżu granicy faz adsorbent-adsorbat. Cząsteczki znajdujące się na powierzchni adsorbentu posiadają wyższą energię, niż cząsteczki w jego wnętrzu. Dodatkowo występuje energia powierzchniowa, z którą związane są siły powierzchniowe równoważone od strony wnętrza adsorbentu, natomiast od strony granicznej faz oddziałują z cząsteczkami, atomami lub jonami adsorbentu. Zależność ładunku powierzchniowego od wartości pH jest determinowana kwasowością

grupy SiOH. Podobnie żelazo i glin wykazują zależność ładunku powierzchniowego od pH. Uważa się, że w warunkach zasadowych miejsca aktywne na popiele lotnym tworzone są według równań (2) i (3) (Mohan i Gandhimathi, 2009).

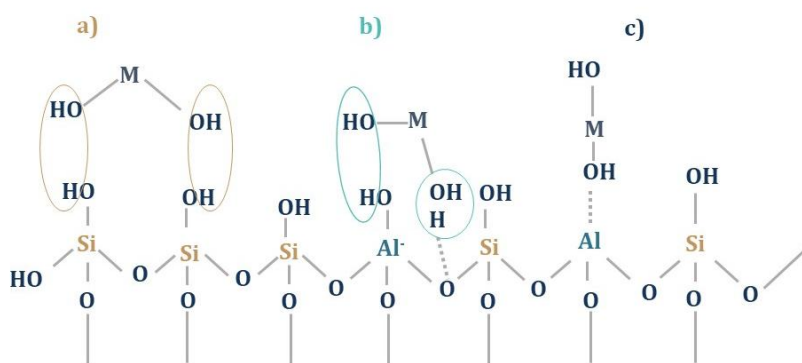


Ujemnie naładowane miejsca na powierzchni popiołów lotnych zdolne są do tworzenia kompleksów z jonami metali (M^{2+}), co pokazane jest w równaniach (4) i (5) (Visa i Duta, 2013).



Jony M^{2+} w warunkach alkalicznych mogą również wiązać się z grupami hydroksylowymi z wytworzeniem $M(OH)_2$, które ulegają interakcji adsorpcyjnej z izolowanymi grupami OH na krzemionce usuwając dwie cząsteczki wody (rys. 5). Grupa hydroksylowa Al-OH oddziałuje z miejscami kwasowymi Bronsted'a (a), natomiast grupa OH pochodząca od metalu oddziałuje z centrami kwasowymi Lewisa (b). M oznacza jon metalu dwuwartościowego (c) (Visa i Duta, 2013).

Zeolity oraz glinokrzemiany należą do grupy adsorbentów specyficznych dodatnich, co oznacza, że zawierają powierzchniowe, lokalnie skupione ładunki dodatnie, np. sprotonizowane atomy wodoru w powierzchniowych grupach hydroksylowych lub kationy kompensujące ładunek ujemny zgromadzony w ugrupowaniach anionowych $(AlO_4)^-$.



Rysunek 5. Model glinokrzemianowy powierzchni popiołu lotnego (Visa i Duta, 2013)

Popiół lotny posiada dobre właściwości sorpcyjne, co potwierdzają dane zebrane w tabeli 6. Zarówno surowy popiół lotny, jak i produkty jego modyfikacji sprawdzają się w usuwaniu jonów metali z roztworów wodnych. Do powszechnie stosowanych metod poprawiających

właściwości adsorpcyjne popiołu lotnego należą reakcje hydrotermiczne w silnie zasadowym środowisku, modyfikacje organicznymi związkami chemicznymi (z grupy tioli lub amin), modyfikacje metalami lub tlenkami metali np. tlenkiem tytanu (IV).

Tabela 6. Zastosowanie adsorbentów z popiołów lotnych do usuwania jonów metali ciężkich (Mushtaq i in., 2019)

Jon metalu ciężkiego	Adsorbent/ modyfikacja	Pojemność adsorpcyjna [mg/g]	Literatura
Zn (II)	popiół lotny/zeolit	18,87	Visa i in., 2012
	popiół lotny/chitozan	55,52	Adamczuk i Kołodyńska, 2015
	popiół lotny/Ca(OH) ₂	33,13	Karanac i in., 2018
Cu (II)	popiół lotny/ chitozan	28,65	Adamczuk i Kołodyńska, 2015
	popiół lotny/TiO ₂	21,00	Visa i Duta, 2013
	Geopolimer	113,41	Duan i in., 2016
Cr (II)	popiół lotny/chitozan	36,22	Adamczuk i Kołodyńska, 2015
Pb (II)	popiół lotny	48,03	Liu i in., 2016
	popiół lotny/grafen	74,48	Liu i in., 2016
	popiół lotny/zeolit	2000	Visa i in., 2012
	Nanozeolit	196,24	Sivalingam i Sen, 2018
	popiół lotny/Ca(OH) ₂	26,06	Karanac i in., 2018
	popiół lotny/Ag-Fe ₃ O ₄	526,5	Joshi i in., 2015
Cd (II)	popiół lotny/zeolit	30,21	Visa i in., 2012
	popiół lotny/TiO ₂	35,80	Visa i Duta, 2013
As (IV)	popiół lotny/chitozanem	19,10	Adamczuk i Kołodyńska, 2015
	popiół lotny/Ca(OH) ₂	29,71	Karanac i in., 2018

Jak pokazują dane literaturowe, zastosowanie zmodyfikowanych form popiołu lotnego pozwala znacząco zwiększyć efektywność sorpcji wybranych metali. Jako przykład, najwyższą pojemność adsorpcyjną uzyskano dla Pb(II) przy użyciu popiołu lotnego modyfikowanego zeolitem (2000 mg/g, pojemność sorpcyjna), a dobre efekty uzyskano także w przypadku zastosowania grafenu czy układów opartych na Ag-Fe₂O₃. Wysoką skutecznością charakteryzowały się również modyfikacje z użyciem TiO₂ i Ca(OH)₂,

zwłaszcza w usuwaniu jonów Cu(II), Cr(II) i As(IV), co potwierdza potencjał popiołu lotnego jako taniego i skutecznego materiału sorpcyjnego w procesach oczyszczania ścieków zawierających metale ciężkie.

1.4 Panele fotowoltaiczne – charakterystyka i problemy środowiskowe

Problemy w obszarze utylizacji zużytych paneli fotowoltaicznych

Żywotność paneli fotowoltaicznych szacowana jest na około 20 – 30 lat (Akram Cheema i in., 2024). Jednak analiza rentowności przedstawiona w pracy Sodhi i in. (2022) wykazała, że w oparciu o trendy ekonomiczne i techniczne ich wymiana może być konieczna już po 7 latach. Wpływają na to między innymi obecne i prognozowane ceny energii elektrycznej, spadek kosztów modułów PV i rosnąca efektywność nowych materiałów. Intensywny wzrost liczby sprzedawanych i instalowanych paneli słonecznych spowodowany między innymi opłacalnością ekonomiczną sprawiły, że ten rodzaj energii odnawialnej w ostatnich latach odnotował dynamiczny rozwój. Tylko w 2021 roku zainstalowano globalnie 971GW_{dc} (gigawat mocy szczytowej prądu stałego – ang. *gigawatt direct current*) modułów PV (Akram Cheema i in., 2024).

Na koniec 2020 roku Polska znajdowała się na piątym miejscu wśród krajów UE pod względem zainstalowanej mocy paneli fotowoltaicznych (2,5 GW), co w przeliczeniu na ich masę wynosiło 120 tysięcy Mg. Szacuje się, że całkowita masa paneli do 2025 roku przekroczy wartość 400 tysięcy Mg. Tak dynamiczny rozwój rynku odnawialnych źródeł energii będzie wymagał opracowania procedury recyklingu paneli fotowoltaicznych, którego koszty powinny zostać uwzględnione zarówno przez producentów, jak i użytkowników (Włodarczyk, 2022).

Technologie recyklingu modułów PV

Obecnie na rynku dostępne są głównie dwa typy modułów – krzemowy i cienkowarstwowy. Istnieje również podział ze względu na generację. W grupie paneli pierwszej generacji znajdują się moduły monokrystaliczne (o wysokiej wydajności i najwyższych parametrach) i polikrystaliczne (tańsze od monokrystalicznych). Drugą generację stanowią przede wszystkim ogniwa z krzemu amorficznego oraz ogniwa z arsenku galu, tellurku kadmu, mieszaniny miedzi, indu, galu i seleniu, ogniwa wielozłączkowe i konstrukcje cienkowarstwowe. Ogniwa wyższych generacji w porównaniu do wcześniej wspomnianych niższej generacji są cieńsze, tańsze, możliwe do zintegrowania z elewacją budynku albo dachem, jednak charakteryzują się niższą wytrzymałością. Pod względem wizualnym rodzaje ogniw można odróżnić porównując na przykład ich barwę. Ogniwa

monokrystaliczne posiadają barwę jednolitą, najczęściej niemal czarną, natomiast ogniwa polikrystaliczne są zazwyczaj bardziej niebieskie, mieniające się w świetle. Głównym surowcem do produkcji mono- i polikrystalicznych ogniw jest wysokiej czystości krzem krystaliczny (*c-Si*) (Tora i in., 2022).



Rysunek 6. Budowa panelu fotowoltaicznego (Selfa, 2024)

Warstwowa budowa panelu PV została przedstawiona na powyższym rysunku (rys. 6). Pojedynczy panel składa się z szeregu ułożonych obok siebie ogniw, których elektrody są ze sobą połączone. Ze względu na dużą kruchość ogniw spowodowaną ich bardzo małą grubością (dla I – generacji ok. 0,1 – 0,3 mm, natomiast dla II - generacji poniżej 0,2 mm) całość pokrywana jest szkłem hartowanym, które zabezpiecza elektronikę przed uszkodzeniem. Kolejną warstwę tzn. uszczelniającą stanowi folia, mająca za zadanie ochronę przed warunkami atmosferycznymi (np. wilgocią i dostępem tlenu). Folia EVA (ang. *Ethylene-Vinyl Acetate*), poli(etylen-co-octan winylu) zabezpiecza ogniwo od góry i od dołu. Na szkło nakładane są warstwy antyrefleksyjne sprawiające, że przechodzi przez nie więcej światła (Tora i in., 2022).

Porównanie składu ogniw bazujących na krzemie krystalicznym (*c-Si*) oraz amorficznym (*a-Si*) przedstawiono w tabeli poniżej (tabela 7).

Tabela 7. Główny skład pierwiastkowy systemów PV (Domínguez i Geyer, 2019)

Składnik	Technologia PV (g/m ²)		Falownik (g/inwertor)		Przetwornica (g/kg)	Okablowanie (g/kg)	Konstrukcja montażowa	System śledzący
	c-Si	a-Si	Uzwojenie aluminiowe	Uzwojenie miedziane				
Metale podstawowe	Al (2540) Cu (113) Fe (1470)	Al (3240) Cu (70) Fe (3100)	Al (131), Cu (339), Fe (1438), Zn (0,4)	Fe (630), Cu (320)	Fe (630), Al (140)	Cu (640)	Al (3,9), Zn (0,27), Fe (7,5)	Al (4,29), Zn (0,4), Fe (11,25)
Metale toksyczne	Pb (0,7)	Cd (0,4)	Pb (1,8)	-	-	-	-	-
Metale szlachetne	Ag (8900)	-	Ag (0,37), Au (0,51)	-	-	-	-	-
Metale krytyczne	Si (122)	Si (0,2), Te (0,5)	-	-	-	-	-	-

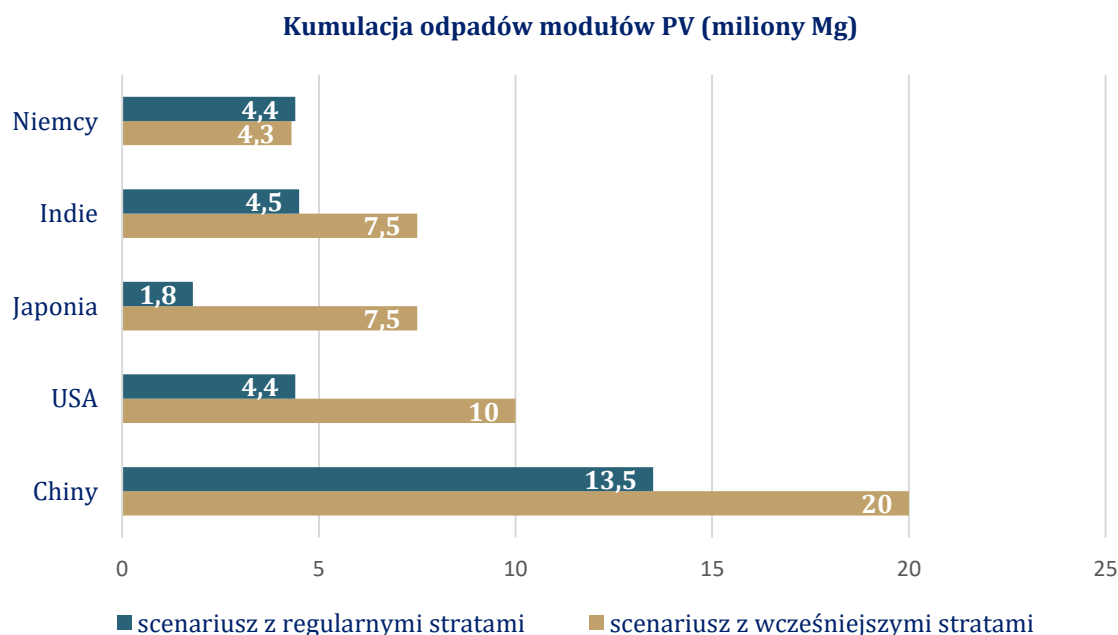
Umiejętne zarządzanie zużytymi panelami fotowoltaicznymi jest istotne z punktu widzenia zapewnienia czystych rozwiązań energetycznych, które stanowią część zrównoważonej gospodarki energetycznej. Wycofane z eksploatacji moduły zawierają niebezpieczne metale ciężkie, m.in. miedź, kadm, ołów oraz trudno degradowalne substancje polimerowe jak octan etylenu i winylu, politereftalan etylenu i polifluorek winylidenu, które pozostawione na składowiskach stanowią poważne zagrożenie dla środowiska (Cheema i in., 2024). Ponadto, obecne w panelach srebro zaliczane jest do cennych pierwiastków, których

efektywny recykling prowadzi do szeregu korzyści, jak ograniczenie wykorzystania zasobów naturalnych, czy zmniejszenie energii i kosztów produkcji wyżej wymienionych pierwiastków w porównaniu do wysoce energochłonnych procesów związanych z ich wydobyciem (Liu i in., 2023; Lunardi i in., 2018; Tao i Yu, 2015). W przypadku recyklingu EoL-PV (ang. *End of Life Photovoltaic*) możliwe są dwie drogi przeprowadzenia procesu tj. proces recyklingu w pętli otwartej (ang. *open-loop proces*) oraz zamkniętej (ang. *closed-loop process*). Proces w pętli otwartej charakteryzuje się niższą wydajnością i dotyczy głównie materiałów sypkich, takich jak: szkło, ramy aluminiowe, miedź. Z kolei w pętli zamkniętej stopień recyklingu jest wyższy i obejmuje odzysk materiałów sypkich, jak i materiałów z ogniw (np. Ag, Si, Al, Cu itp.) (Yu i in., 2022).



Rysunek 7. Tworzenie potencjalnej wartości poprzez kompleksowe zarządzanie wycofanymi z eksploatacji modułami PV (Weckend i in., 2016)

Szacuje się, że na koniec 2050 roku strumień odpadów stanowiący zużyte panele fotowoltaiczne może osiągnąć nawet 60 – 70 mln Mg. Przewiduje się, że krajami o największej łącznej prognozowanej ilości odpadów fotowoltaicznych będą Chiny, Niemcy oraz Japonia (rys. 7 oraz rys. 8).



Rysunek 8. Kumulacja odpadów modułów PV dla 5 wiodących krajów w 2050 roku (Weckend i in., 2016)

W krajach Unii Europejskiej obowiązują szczegółowe przepisy dotyczące zarządzania zużytymi panelami fotowoltaicznymi (Divya i in., 2023). Dyrektywa WEEE (ang. *Waste Electrical and Electronic Equipment*) klasyfikuje zużyte panele fotowoltaiczne jako odpady elektroniczne, dla których obowiązujący poziom recyklingu wynosi co najmniej 85 % (Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, 2012). Umiejętne gospodarowanie zużytymi panelami fotowoltaicznymi stanowi istotne ogniwo w strategii zrównoważonego rozwoju w kierunku wykorzystania energii ze źródeł odnawialnych.

Obecnie w tematyce gospodarki o obiegu zamkniętym coraz większą uwagę przywiązuje się do związku pomiędzy technologiami przemysłu 4.0, a zasadami zrównoważonego rozwoju 10 R jako niezbędnego elementu zrównoważonej innowacji. Zależność tę zaczęto również wdrażać w sektorze fotowoltaiki. W pracy Rabaia i in. (2024) poświęconej gospodarce o obiegu zamkniętym w sektorze fotowoltaiki odniesiono się do zasad 10 R, uwzględniając bariery i rolę w osiągnięciu celów zrównoważonego rozwoju SDGs (ang. *Sustainable Development Goals*). Kluczowe elementy dotyczące każdej z zasad zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Dziesięć zasad zrównoważonego rozwoju i cele gospodarki o obiegu zamkniętym w obszarze fotowoltaiki (Rabaia i in., 2024)

	Zasada		Wyjaśnienie
Bardziej efektywna produkcja i eksploatacja fotowoltaiki	R1	Odrzuć (ang. <i>Refuse</i>)	Odrzuć szkodliwe procesy i zaproponuj zrównoważone alternatywy.
	R2	Przemyśl (ang. <i>Rethink</i>)	Przemyśl reorganizację i optymalizację projektowania oraz planowania cyklu życia modułów fotowoltaicznych (PV).
	R3	Ogranicz (ang. <i>Reduce</i>)	Optymalizuj i zmniejszaj zużycie zasobów naturalnych w produkcji modułów fotowoltaicznych (PV).
Wydłużenie żywotności	R4	Użyj ponownie (ang. <i>Reuse</i>)	Wykorzystuj wycofane moduły fotowoltaiczne (PV), które nadal są w dobrym stanie technicznym.
	R5	Naprawiaj (ang. <i>Repair</i>)	Naprawiaj uszkodzone i wadliwe moduły fotowoltaiczne (PV), aby przywrócić ich maksymalną funkcjonalność.
	R6	Odnawiaj (ang. <i>Refurbish</i>)	Odnawiaj starsze moduły fotowoltaiczne, aby spełniały najwyższe specyfikacje techniczne.
	R7	Remanufakturuj (ang. <i>Remanufacture</i>)	Wykorzystuj wycofane części w produkcji nowych modułów fotowoltaicznych (PV) oraz technologii.
	R8	Zmieniaj przeznaczenie (ang. <i>Repurpose</i>)	Wykorzystuj wycofane części do produkcji nowych produktów w innym celu.
Przydatne zastosowania materiałów i produktów ubocznych fotowoltaiki	R9	Recykluj (ang. <i>Recycle</i>)	Przetwarzaj materiały pozyskane z technik demontażu, aby uzyskać moduły fotowoltaiczne (PV) o tej samej lub niższej jakości.
	R10	Odzyskaj (ang. <i>Recover</i>)	Optymalizuj procesy aby odzyskać jak najwięcej materiału i energii.

Cheema i in. (2024) w swojej pracy jasno sprecyzowali obecne problemy oraz wyzwania w obszarze recyklingu modułów PV przebiegających w myśl zasad zrównoważonego rozwoju.

1. W obszarze polityki. Problemem w obszarze polityki są źle funkcjonujące ramy prawne, niezorganizowany łańcuch dostaw surowca, czy brak odpowiedniej infrastruktury do recyklingu zużytych paneli fotowoltaicznych. Rekomendacją w tym zakresie jest stworzenie właściwego prawa promującego recykling, opracowanie biznesowego modelu odbioru odpadów, wdrożenie dotacji motywujących do zbierania i transportu odpadów, równoważenie luk podaży i popytu surowców krytycznych, czy wdrożenie rozszerzonej odpowiedzialności producenta.
2. W obszarze techniki. Wyzwaniem w zakresie techniki jest rozwój technologii w kierunku hybrydowych metod rozwarstwiania (delaminacji) nienaruszających ogniw słonecznych, gdyż obecnie istotny problem stanowią koszty i energochłonność procesów, przy jednoczesnym uzysku produktów o niskiej czystości.
3. W obszarze środowiska. Problemem środowiskowym są generowane szkodliwe emisje, powstające szlamy i ścieki trudne do oczyszczenia, a także wysoka energochłonność procesu. Wyzwaniem jest rozwój technik recyklingu w kierunku stosowania łagodniejszych chemikaliów oraz efektywnych systemów wychwytyjących emisje gazowe oraz szkodliwy pył.

2. PROCESY ADSORPCYJNE W OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

2.1 Wykorzystanie metod adsorpcyjnych do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych

Spośród licznych technik stosowanych do oczyszczania ścieków, adsorpcja została uznana za jedną z najskuteczniejszych i najbardziej uniwersalnych ze względu na swoją prostotę, wydajność oraz szeroki zakres zanieczyszczeń, który pozwala usunąć. Rozwój metod adsorpcyjnych związany jest z udoskonalaniem istniejących, a także poszukiwaniem nowych adsorbentów, które będą bardziej efektywne, opłacalne ekonomicznie i wytworzone z materiałów przyjaznych środowisku. Na początku XX wieku kluczowym adsorbentem był węgiel aktywny. Jednakże coraz większa złożoność ścieków pod względem rodzajów znajdujących się w nich zanieczyszczeń oraz konieczność spełnienia rygorystycznych norm w zakresie ochrony środowiska, spowodowała rozwój nanotechnologii i nanomateriałów. Do adsorbentów nowej generacji należą między innymi: nanorurki węglowe, grafen, struktury metaloorganiczne (MOFs) (Majji i in., 2021).

Historia adsorpcji jako techniki oczyszczania ścieków sięga końca XIX wieku, kiedy R.V. Ostrejko w 1900 roku opatentował węgiel aktywny pełniący rolę adsorbenta w oczyszczaniu wody (Majji i in., 2021). Węgiel aktywny, mimo powszechnego zastosowania, charakteryzuje się niską selektywnością oraz trudnościami w regeneracji. Z tego względu zaczęto poszukiwać alternatywnych materiałów sorpcyjnych do oczyszczania ścieków. Obecnie wykorzystuje się zarówno materiały naturalne, takie jak: glina, zeolity czy biomasa, jak i syntetyczne, np.: żel krzemionkowy, tlenki metali oraz polimery. Coraz większe zainteresowanie budzą również materiały hybrydowe, w tym struktury metaloorganiczne (MOFs), nanorurki węglowe oraz tlenek grafenu. Materiały takie jak zeolity, tlenki metali, nanorurki węglowe, MOFs mogą wykazywać wysoką zdolność adsorpcji różnych zanieczyszczeń ze względu na dużą powierzchnię właściwą oraz zdolność do interakcji z cząsteczkami zanieczyszczeń. Na przykład nanorurki węglowe posiadają wysoką efektywność w usuwaniu barwników i metali ciężkich z wody dzięki oddziaływaniom π - π i oddziaływaniom elektrostatycznym, podczas gdy MOFs są zdolne do selektywnej adsorpcji związków organicznych poprzez wiązania koordynacyjne (Wanigarathna i in., 2020).

Mimo dynamicznego rozwoju metod adsorpcyjnych w ostatnich latach istota procesu adsorpcji pozostaje niezmienna – oparta jest na interakcjach między powierzchnią adsorbentu a adsorbentem. Niektóre adsorbenty posiadają na swojej powierzchni specjalne

grupy funkcyjne lub struktury zwiększające ich powinowactwo względem określonych zanieczyszczeń, co jest szczególnie ważne w przypadku strumieni ścieków złożonych z różnego rodzaju zanieczyszczeń. Techniki syntezy tradycyjnych sorbentów takich jak węgiel aktywny zazwyczaj oparte są na procesie aktywacji chemicznej lub fizycznej. W przypadku adsorbentów nanostrukturyzowanych wymagane jest zastosowanie bardziej skomplikowanych metod syntezy, w tym technik nanofabrykacji, dzięki którym materiały te uzyskują pożądane właściwości strukturalne i chemiczne (Satyam i Patra, 2024). Zestawienie najczęściej wykorzystywanych adsorbentów z uwzględnieniem rodzaju aplikacji (usuwanego zanieczyszczenia ze strumienia ścieków przemysłowych) przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Porównanie różnych typów adsorbentów z uwzględnieniem efektywności, łatwości syntezy, aspektów ekonomicznych, zdolności do regeneracji i wpływu na środowisko (Satyam i Patra, 2024)

Typ adsorbentu	Rodzaj usuwanego zanieczyszczenia	Wydajność (%)	Łatwość procesu syntezy	Zdolność do regeneracji	Koszt wytworzenia	Wpływ na środowisko
Węgiel aktywny	Związki organiczne, związki zawierające chlor, metale ciężkie.	Wysoka (90 – 95 % dla związków organicznych).	Umiarkowana (proces wysokoenergetyczny).	Dobra (regeneracja jest możliwa ale ze spadkiem skuteczności).	Umiarkowany-wysoki (z powodu kosztów produkcji i regeneracji).	Umiarkowane (proces wysokoenergetyczny ale wytwarzający niewielką ilość produktów ubocznych).
Zeolity	Kationy alkaliczne (np. Na ⁺ , K ⁺), metale ciężkie (np. Pb, Cd).	Umiarkowana-wysoka (zależna od typu zeolitu i zanieczyszczenia).	Umiarkowana (wymagający mniejszego nakładu energii niż w przypadku węgla aktywnego).	Umiarkowana (zdolność wymiany jonowej maleje wraz z czasem).	Umiarkowany (opłacalny w przypadku specyficznych aplikacji).	Niskie (naturalne i syntetyczne rodzaje zeolitów o minimalnym wpływie na środowisko).
Nano-adsorbenty	Zanieczyszczenia śladowe, metale ciężkie, związki organiczne.	Bardzo wysoka (wydajna nawet w niskich stężeniach).	Niska (złożone i kosztowne syntezy).	Zróżnicowana (niektóre sorbenty mogą być regenerowane, inne są jednokrotnego użytku).	Wysoki (ze względu na zaawansowaną technologię i użyte materiały).	Wysokie (obawy w obszarze stabilności i uwalniania nanocząstek do środowiska).
MOFs	Metale ciężkie, związki organiczne.	Wysoka (zależna od rodzaju MOFs oraz zanieczyszczenia).	Umiarkowana-wysoka (może być procesem wysokoenergetycznym).	Dobra (z niewielkim spadkiem wydajności).	Umiarkowany (dobra wydajność rekompensuje wysoki koszt).	Umiarkowany (wymagane są dodatkowe badania w obszarze stabilności i wpływu).
Biowęgiel	Związki organiczne, metale ciężkie, fosforany.	Umiarkowana (50 – 70 % dla różnych zanieczyszczeń).	Wysoka (relatywnie prosta produkcja z biomasy).	Niska (ograniczona zdolność do regeneracji).	Niski (opłacalna szczególnie w przypadku produkcji z biomasy).	Niskie (proces zrównoważony i przyjazny dla środowiska ale o zmiennej wydajności).

Tabela 9 przedstawia porównanie różnych typów adsorbentów pod względem ich właściwości technologicznych i środowiskowych. Węgiel aktywny, mimo wysokiej wydajności w usuwaniu związków organicznych i metali ciężkich, cechuje się umiarkowaną łatwością syntezy oraz relatywnie wysokimi kosztami produkcji i regeneracji. Zeolity wykazują się wysoką efektywnością w usuwaniu kationów i metali ciężkich, a ich zaletą są niższe koszty i mniejsze obciążenie środowiska, szczególnie w przypadku zeolitów naturalnych. Nano-adsorbenty i MOFs wyróżniają się bardzo wysoką wydajnością, zwłaszcza przy niskich stężeniach zanieczyszczeń, lecz ich wadą są wysokie koszty i stopień skomplikowania syntezy, co wiąże się również z obawami środowiskowymi na przykład w aspekcie wysokiej energochłonności i generowania produktów ubocznych. Biowęgiel jest przykładem zrównoważonego podejścia, charakteryzuje się niskim kosztem i przyjaznym profilem środowiskowym, choć jego efektywność i możliwość regeneracji są ograniczone. Porównanie to podkreśla konieczność doboru odpowiedniego adsorbentu w zależności od rodzaju zanieczyszczenia, możliwości technologicznych oraz aspektów środowiskowych.

2.2 Izotermy adsorpcji

W zależności od mechanizmu oddziaływań występujących pomiędzy adsorbentem a adsorbentem wyróżnia się dwa rodzaje procesów tj.: adsorpcję chemiczną zwaną również chemisorpcją oraz adsorpcję fizyczną tzw. fizysorpcję. Różnice między dwoma rodzajami adsorpcji polegają między innymi na tym, że w przypadku adsorpcji fizycznej wiązanie adsorbentu na adsorbencie jest skutkiem oddziaływania elektrostatycznego lub siły van der Waalsa i jest ono słabsze w porównaniu do chemisorpcji, w której występują silniejsze wiązania kowalencyjne. Ponadto fizysorpcja jest procesem przebiegającym szybciej w porównaniu do adsorpcji chemicznej i z wytworzeniem wielu warstw na powierzchni adsorbentu w przeciwieństwie do monowarstwowej chemisorpcji (Chowdhury i Das Saha, 2011; Kecili i Hussain, 2018). Porównanie adsorpcji chemicznej i fizycznej z uwzględnieniem kluczowych parametrów przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Zestawienie głównych różnic pomiędzy adsorpcją fizyczną i chemiczną (Zaimee i in., 2021)

Parametr	Adsorpcja chemiczna	Adsorpcja fizyczna
Energia aktywacji	Wymagana	Niewymagana
Temperatura	Wysoka	Niska
Entalpia	200 – 400 kJ/mol	5 – 50 kJ/mol
Formy adsorpcji	monowarstwowa	wielowarstwowa

Izotermy układów adsorpcyjnych opisują w formie równania matematycznego ilość adsorbentu zaadsorbowanego na adsorbencie w stanie równowagi. Do najczęściej stosowanych izoterm opisujących układy, w których usuwane są zanieczyszczenia należą izotermy: Langmuira, Freundlicha, Dubinina – Raduszkiewicza, Temkina, Sipsa, Totha oraz Redlicha-Petersona. Poniżej dokonano krótkiej charakterystyki izoterm wraz z odpowiadającymi im równaniami (tabela 11), które zostały wykorzystane w niniejszej pracy.

Tabela 11. Zestawienie równań izoterm adsorpcji wraz z parametrami

Nazwa izotermy	Równanie	Parametry	Literatura
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max}k_L C_e}{1+k_L C_e} \quad (6)$	q_e – ilość adsorbentu zaadsorbowanego w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu [mg/g], q_{max} – maksymalna pojemność adsorpcji monowarstwy adsorbentu [mg/g], k_L – stała Langmuira związana z energią adsorpcji, C_e – stężenie równowagowe adsorbentu [mg/dm ³], C_0 – stężenie początkowe adsorbentu [mg/dm ³], R_L – współczynnik rozdzielenia.	Hall i in., 1966; Langmuir, 1918
	$R_L = \frac{1}{1+k_L C_0} \quad (7)$		
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (8)$	q_e – ilość adsorbentu zaadsorbowanego w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu [mg/g], C_e – stężenie równowagowe adsorbentu [mg/dm ³], k_F – stała Freundlicha [mg/g]/[mg/dm ³] ⁿ , n – bezwymiarowy parametr intensywności Freundlicha.	Freundlich, 1907; Tran i in., 2017
Dubinina-Raduszkiewicz	$q_e = q_{DR} e^{-k_{DR} \varepsilon^2} \quad (9)$ $\varepsilon = \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \quad (10)$ $E = \frac{1}{\sqrt{2k_{DR}}} = \frac{RT}{\sqrt{-2slope}} \quad (11)$	q_e – ilość adsorbentu zaadsorbowanego w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu [mg/g], q_{DR} – maksymalna pojemność adsorpcyjna obliczona z równania izotermy Dubinina-Raduszkiewicza (mg/g), k_{DR} – stała izotermy Dubinina-Raduszkiewicza związana z energią adsorpcji [mol ² /J ²], C_e – stężenie równowagowe adsorbentu [mg/dm ³], ε – potencjał Polanyi’ego,, R – uniwersalna stała gazowa [8,314 J/molK], T – temperatura [K].	Dubinina i Radushkevich, 1947

Nazwa izotermny	Równanie	Parametry	Literatura
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (12)$	q_e – ilość adsorbentu zaadsorbowanego w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu [mg/g]; R – uniwersalna stała gazowa [8,314 J/molK], T – temperatura [K], C_e – stężenie równowagowe adsorbentu [mg/dm ³], A – stała równowagi wiązania [L/g], b – stała Temkina związana z ciepłem adsorpcji (J/mol).	Temkin i Pyzhev, 1940
Sips	$q_e = \frac{q_{max}(k_s C_e)^n}{1 + (k_s C_e)^n} \quad (13)$	q_{max} – maksymalna pojemność adsorpcji [mg/g], k_s – stała Sipsa [l/mg], C_e – stężenie równowagowe adsorbentu [mg/dm ³], n – wykładnik.	Sips, 1948
Toth	$q_e = \frac{q_{max} k_T C_e}{[1 + (k_T C_e)^n]^{1/n}} \quad (14)$	q_{max} – maksymalna pojemność adsorpcji [mg/g], k_T – stała Totha [L/mg], C_e – stężenie równowagowe adsorbentu [mg/dm ³], n – wykładnik.	Toth, 1971

W izotermie Langmuira (Langmuir, 1918) pierwotnie stosowanej do opisywania procesu adsorpcji gazów na powierzchni ciał stałych przyjęto następujące założenia:

- na powierzchni adsorbentu znajduje się określona liczba centrów aktywnych, a wszystkie centra aktywne posiadają taką samą energię,
- adsorpcja jest procesem odwracalnym,
- w przypadku zajęcia centra aktywnego przez adsorbat nie może nastąpić dalsza adsorpcja w tym samym miejscu,
- nie występuje wzajemne oddziaływanie między cząsteczkami adsorbentu, jeśli zostaną już zaadsorbowane na powierzchni adsorbentu,
- powierzchnia adsorbentu jest homogeniczna.

Równanie Freundlicha (Freundlich, 1907) jest jednym z najstarszych równań empirycznych opisujących stan równowagi dla układów heterogenicznych. W przeciwieństwie do izoterm Langmuira, izoterma Freundlicha nie opisuje ani arytmetycznego zakresu liniowości przy bardzo niskich stężeniach, ani efektu nasycenia przy bardzo wysokich stężeniach. Równanie to znajduje zastosowanie w opisie adsorpcji odwracalnej z rozcieńczonych roztworów.

Równanie zaproponowane przez Dubinina i Raduszkiewicza (1947) uwzględnia średnią energię adsorpcji – E wyrażonej w jednostce kJ/mol i umożliwia określenie charakteru adsorpcji (adsorpcja chemiczna lub fizyczna).

Równanie izotermy według modelu Temkina zakłada, że spadek ciepła adsorpcji w funkcji temperatury ma charakter liniowy, a nie logarytmiczny i nie jest stosowany dla ekstremalnie niskich i wysokich stężeń. Model ten zakłada również równomierny rozkład energii wiązania (Temkin i Pyzhev, 1940).

Model izotermy Sipsa nawiązuje zarówno do izotermy Freundlicha, jak i Langmuira. Najczęściej dobrze opisuje układy heterogeniczne z adsorpcją monowarstwową. Przy niskich stężeniach adsorbentu izoterma ta zmierza w kierunku równania Freundlicha, natomiast przy wysokich – Langmuira (Sips, 1948).

Model izotermy zaproponowany przez Totha (Toth, 1971) jest ulepszonym modelem równania Langmuira, który można zastosować w układach heterogenicznych dla szerokiego zakresu stężeń adsorbentu (zarówno niskich, jak i wysokich) (Serafin i Dziejarski, 2023).

2.3 Czynniki wpływające na efektywność procesu adsorpcji

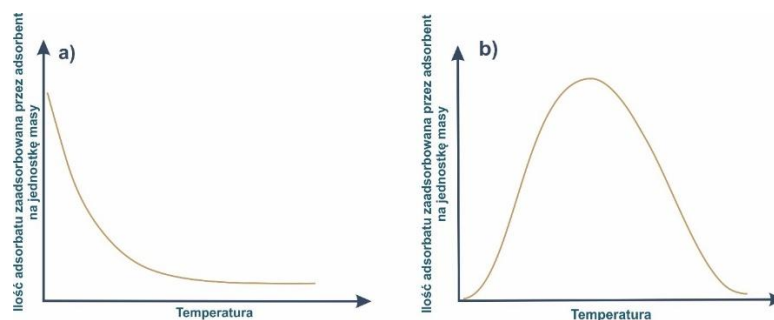
Przebieg procesu adsorpcji zależy głównie od powierzchni właściwej adsorbentu i jego natury, początkowego stężenia adsorbentu, pH roztworu, temperatury, dawki adsorbentu, czasu kontaktu, występowania jonów współistniejących, ciśnienia.

Jednym z najważniejszych czynników wpływających na efektywność procesu adsorpcji, a tym samym usuwania zanieczyszczeń przez adsorbenty, jest pH. Jonizacja, specjacja adsorbentu, charakter powierzchni adsorbentu są ściśle powiązane z wartością pH ze względu na interakcje między jonami wodorowymi (H^+) i wodorotlenkowymi (OH^-) w miejscach aktywnych adsorbentu (Zaimee i in., 2021).

Ilość zastosowanego adsorbentu również w znaczący sposób wpływa na proces adsorpcji. Zwiększenie dawki adsorbentu może skutkować zwiększeniem liczby miejsc aktywnych adsorpcji. Jednak w niektórych przypadkach większa ilość adsorbentu może pośrednio zmniejszyć ilość zaadsorbowanych zanieczyszczeń w przeliczeniu na jednostkę masy adsorbentu (q_e), ponieważ pewna ilość aktywnych miejsc adsorpcji może zostać niezapełniona (nie przyłączy żadnych cząsteczek zanieczyszczeń) (Patterson, 2009).

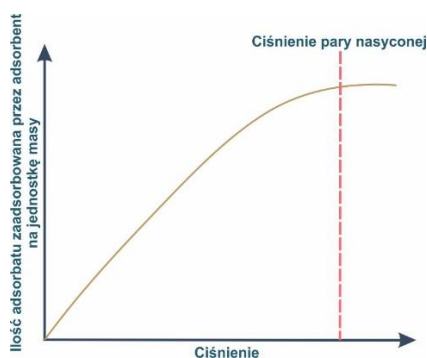
Kolejnym kluczowym parametrem jest temperatura, szczególnie gdy eksperyment adsorpcji przebiega w systemie zamkniętym ang. *batch sorption experiment*. Na skutek

wzrostu temperatury możliwe jest zmniejszenie lepkości adsorbentu, co pozytywnie wpływa na interakcje między adsorbentem a adsorbentem (transfer zanieczyszczeń z roztworu na powierzchnię adsorbentu). Pomocne w określeniu optymalnej temperatury procesu są badania termodynamiczne pozwalające określić charakter procesu adsorpcji (proces endo- lub egzotermiczny, spontaniczny – przebiegający z ujemną energią swobodną Gibbsa (ΔG_0) lub losowy). Zasada Le Chateliera może być zastosowana do opisu stopnia adsorpcji zarówno fizycznej (rys. 9 a), jak i chemicznej (rys. 9 b).



Rysunek 9. Wpływ temperatury na efektywność adsorpcji fizycznej (a) oraz chemicznej (b) – opracowanie własne na podstawie (Zaimee i in., 2021)

Wzrost ciśnienia również może poprawić efektywność usuwania zanieczyszczeń w procesie adsorpcji aż do momentu nasycenia adsorbentu (Aktar, 2021). Jednakże po osiągnięciu stanu równowagi dalszy wzrost ciśnienia nie wpływa istotnie na przebieg procesu. Ogólną zależność ilości zaadsorbowanego adsorbentu przez adsorbent w funkcji ciśnienia przedstawiono na rysunku 10.



Rysunek 10. Wykres zależności efektywności adsorpcji w zależności od ciśnienia dla systemu sorpcji statycznej (Zaimee i in., 2021)

3. ZEOLITY

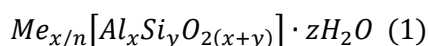
Omówione metody adsorpcyjne stanowią obecnie jedno z najskuteczniejszych technologii usuwania metali ciężkich, takich jak rtęć, ze środowiska wodnego. Ich skuteczność zależy w dużej mierze od rodzaju i właściwości fizykochemicznych zastosowanego adsorbentu. Wśród licznych materiałów sorpcyjnych szczególne miejsce zajmują zeolity. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono ogólną charakterystykę materiałów zeolitowych, metody ich otrzymywania – w tym z wykorzystaniem surowców odpadowych – oraz analizę ich potencjału sorpcyjnego w kontekście ochrony środowiska.

3.1 Charakterystyka materiałów zeolitowych

Nazwa zeolit pochodzi od grecki słów *zeo* – wrzeć oraz *lithos* – kamień i związana jest z odkryciem pierwszego zeolitu – stilbitu dokonanego przez Cronstedta w 1756 roku, który zaobserwował, że ogrzewany minerał szybko traci wodę, sprawiając wrażenie wrzącego kamienia (Handke, 2008).

Zeolity naturalne, do których należą między innymi klinoptylolit, erionit, chabazyt, modernit, stanowią grupę ponad 50 minerałów glinokrzemianowych typu tektokrzemianu o trójwymiarowym szkielecie utworzonym z połączonych czworościanów składających się głównie z atomów glinu, krzemu i tlenu. Ponadto istnieje ponad 150 zeolitów syntetycznych, z których kluczowe, najpowszechniej wykorzystywane to zeolity takie jak ZSM-5, X, Y oraz zeolit typu A (Król, 2020).

Wzór zeolitów glinokrzemianowych przyjmuje postać (wzór (1) zamieszczony we wstępie), a więc:



gdzie *Me* – oznacza wymienne kationy metali o wartościowości *n*, najczęściej są to kationy metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych. Stosunek krzemu do glinu *y:x* zawiera się w przedziale wartości od 1 do 5, cząsteczki wody znajdują się w wolnych przestrzeniach i kanałach śródszkieletowych, a ich liczbę podaje się stosunkiem *x:z* wynoszącym od 1 do 4.

W szkielecie tetraedrycznym mogą znajdować się również inne, izoelektronowe pierwiastki takie jak Al^{3+} lub Si^4 charakteryzujące się podobnym promieniem jonowym. Szkielet utworzony z tetraedrów AlO_4 i SiO_4 posiada ładunek wypadkowy, tym większy na jednostkę struktury, im więcej w szkielecie obecnych jest tetraedrów AlO_4 (nie mogą jednak przekraczać liczby tetraedrów SiO_4 zgodnie z regułą Loevensteina) (Handke, 2008).

Ze względu na wtórne jednostki strukturalne SBUs (ang. *Secondary Building Units*) zeolity naturalne oraz syntetyczne można podzielić na 7 grup strukturalnych:

- grupa 1 – o pojedynczych pierścieniach czteroczłonowych (S4R),
- grupa 2 – o pojedynczych pierścieniach sześcioczłonowych (S6R),
- grupa 3 – o podwójnych pierścieniach czteroczłonowych (D4R),
- grupa 4 – o podwójnych pierścieniach sześcioczłonowych (D6R),
- grupa 5 – o rozgałęzionych pierścieniach, typu (4-1) (T5010),
- grupa 6 – zawierająca pierścienie pięcioczłonowe (np. (5-1)-T8016),
- grupa 7 – o złożonych układach pierścieni czteroczłonowych (np.(4-4-1)-T10020).

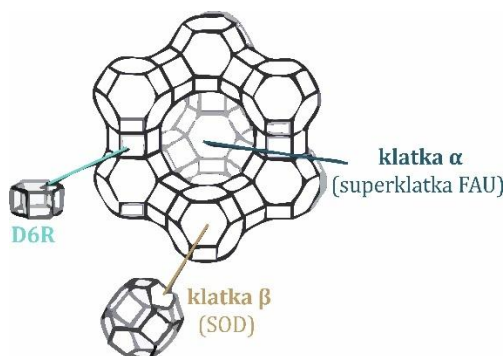
Każda z wyżej wymienionych grup składa się z różnych typów szkieletu tworzących podgrupy zeolitów o takim samym typie szkieletu i różnym składzie chemicznym. Każdemu rodzajowi szkieletu przypisany jest trójliterowy kod (tabela 12).

Tabela 12. *Klasyfikacja zeolitów (Handke, 2008)*

Grupa zeolitów	Kod szkieletu	Przykłady zeolitów
Grupa 1 Zeolity o szkielecie S4R	PHI	phillipsyt, harmotom, wellsit, ZK-10
	GIS	gismondyt, garronit, zeolit-P, Na-P, SAPO-43
	LAU	laumontyt, leonhardyt
	ANA	analcyt, P-C, NH ₄ -D, Ca-E, K-E, Sr-I
Grupa 2 Zeolity o szkielecie S6R	SOD	hydroksysodalit, TMA-sodalit, silica-sodalit
	ERI	erionit, Linde-T, LZ-220
	OFF	offerit, Linde-T, LZ-217, TMA-O
	LEV	levyn, ZK-20, RUB-1, Lz-132
	CAN	kankrynit, davyn, microsomit
Grupa 3 Zeolity o szkielecie D4R	LTA	zeolit A, ZK-4, ZK-21, ZK-22, N-A, SAPO-42
Grupa 4 Zeolity o szkielecie D6R	FAU	faujazyt, linde X,Y, ZSM-3, ZSM-20, SAPO-37
	GME	gmelinit, zeolit-S, zeolit-F
	CHA	chabazyt, klinoptylolit, zeolit R, G, P-G, Sr-G, D
	KFI	ZK-5, zeolit-P, zeolit-Q
Grupa 5 Zeolity o szkielecie (4-1)	NAT	natrolit, mesolit, skolecyt, gonnardyt
	THO	thomsonit, zeolity fosforanowe, zeolity Ga-Si
	EDI	edingtonit, zeolit K-F, Linde F
Grupa 6 Zeolity pentasile	MOR	modernit, LZ-211, Na-D, Ca-Q
	FER	ferrieryt, ZSM-35, FU-9, ISI-6, NU-23
	EPI	epistilbit

Grupa zeolitów	Kod szkieletu	Przykłady zeolitów
	MFI	ZSM-5, AZ-1, silikalit, boralit C
Grupa 7 Zeolity o szkielecie (4-4-1)	HEU	heulandyt, klinoptilolit, LZ-219
	STI	stilbit, barreryt, stelleryt
	BRE	brewsteryt, CIT-4

Przedmiotem badań niniejszej pracy jest zeolit X należący do Grupy 4 i typu D6R oraz zeolit A należący do Grupy 3, typu D4R (tabela 12). Grupa 4 posiada najbardziej charakterystyczne właściwości spośród zeolitów oraz najszerze zastosowanie. Należą do niej zarówno zeolity naturalne (m.in.: faujazyt, gmelinit, chabazyt), jak i syntetyczne (m.in.: X, Y, ZK-5). Jednostkami strukturalnymi (SBU) tych zeolitów są podwójne pierścienie sześciocłonowe (D6R), których połączenia tworzą większe formy tzw. komory (rys. 11) oraz elementy łączące komory (każdy z pierścieni D6R jest jednocześnie częścią komory).



Rysunek 11. Szkielet zeolitu z grupy faujazytu (Handke, 2008)

Struktury zeolitów grupy D6R mogą być odwracalnie pozbawiane cząsteczek wody, natomiast ich szkielet jest stabilny do temperatury około 700 °C. Jest to grupa zeolitów o najszerzych zastosowaniach praktycznych jako adsorbenty, katalizatory, czy sita molekularne. Podstawowe parametry zeolitów należących do grupy 4 przedstawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Podstawowe cechy zeolitów typu D6R (Handke, 2008)

Grupa 4 Zeolity typu D6R	Grupa symetrii	Rodzaj pierścieni	Prześwit kanału [Å]	Pusta przestrzeń [%]
Faujazyt (FAU) Na₂₀Ca₁₂Mg₈[Al₆₀Si₁₃₂O₃₈₄] 27H₂O	Fd3m	[4, 6, 12]	7,4	47
Zeolit X – typ faujazytu (FAU) Na₈₆[Al₈₆Si₁₀₆O₃₈₄] 264H₂O	Fd3m	[4, 6, 12]	7,4	50

Zeolit Y – typ faujazytu (FAU) Na₅₆[Al₅₆Si₁₃₆O₃₈₄] 250H₂O	Fd3m	[4, 6, 12]	7,4	48
Gmelinit (GME) Na₈[Al₄Si₁₆O₄₈] 22H₂O	P6 ₃ /mmc	[4, 6, 8, 12]	7,0	44
Chabazyt (CHA) Ca₂[Al₄Si₈O₂₄] 12H₂O	R3m	[4, 6, 8]	4,2x3,7	47
Zeolit ZK-5 (KFI) (R,Na₂)₁₅[Al₃₀Si₆₆O₁₉₂] 98H₂O	Im3m	[4, 6, 8]	3,9	44

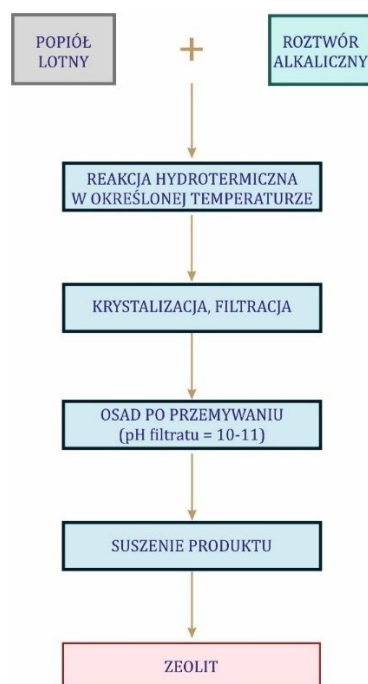
Powyższa tabela przedstawia podstawowe cechy strukturalne wybranych zeolitów typu D6R. Zestawienie obejmuje siedem różnych zeolitów należących do grup strukturalnych takich jak faujazyt (FAU), gmelinit (GME), chabazyt (CHA) oraz zeolit ZK-5 (KFI). Zeolity FAU w porównaniu do pozostałych posiadają największy prześwit kanału (7,4 Å) oraz pustą przestrzeń, co ma wpływ na efektywność materiału w procesach adsorpcji lub wymiany jonowej.

3.2 Otrzymywanie zeolitów na drodze syntezy hydrotermicznej z uwzględnieniem różnych surowców odpadowych

Mimo, że badania nad syntezą zeolitów trwają już od ponad 30 lat, to nadal procesy ich otrzymywania są nieustannie rozwijane i optymalizowane na przykład poprzez zmianę parametrów i metod (Bandura i in., 2021; Huang i in., 2020). Poniżej przedstawiono najczęściej wykorzystywane metody otrzymywania zeolitów z popiołów lotnych, do których zaliczono jedno i dwustopniową syntezę hydrotermiczną, metodę hydrotermiczną połączoną z fuzją alkaliczną, syntezę hydrotermiczną wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym oraz ultradźwiękami.

Jedno- i dwustopniowa synteza hydrotermiczna

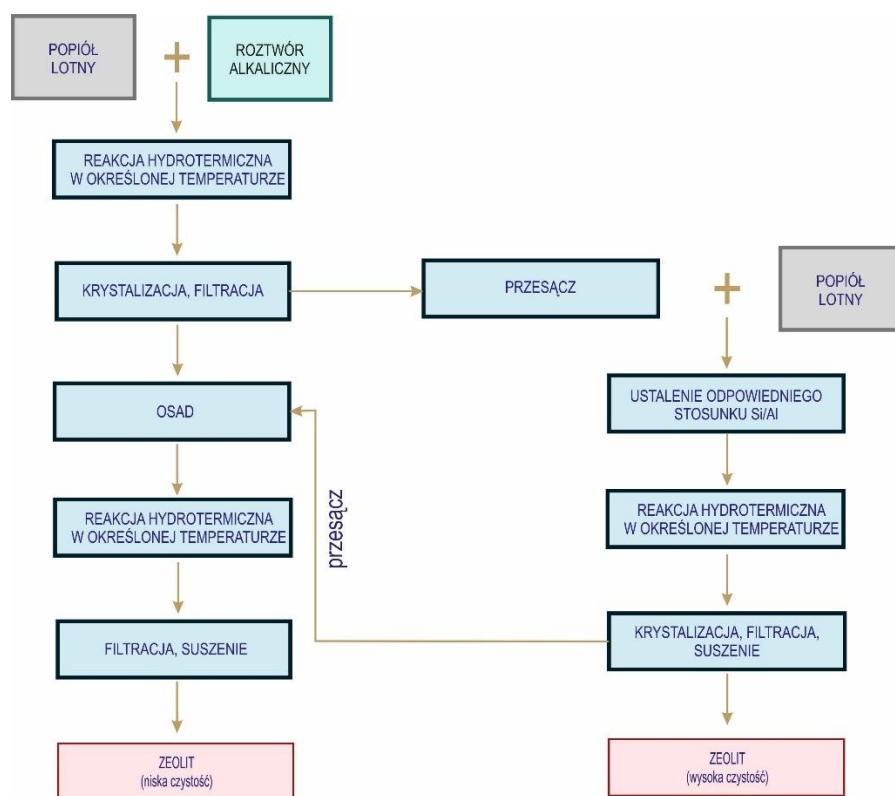
Synteza hydrotermiczna jest najstarszą i najczęściej stosowaną metodą syntezy zeolitów. Przebiega ona zazwyczaj w temperaturze ≤ 250 °C. Pierwszą syntezę zeolitu z popiołu lotnego opublikowali Holler i Wirsching w 1985 roku (Holler i Wirsching, 1985). W metodzie tej zastosowano ług, którego celem było zniszczenie struktur kwarcu i mullitu znajdujących się w popiele i uwolnienie glinu i krzemu tworzących zeolit (jednostopniowa synteza hydrotermiczna). Uproszczony schemat tej metody przedstawiono na rysunku 12.



Rysunek 12. Uproszczony schemat syntezy hydrotermicznej zeolitu z popiołu lotnego (Lin i in., 2022)

W efekcie otrzymano zeolity X, Y i analcym. Zbadano również wpływ różnych warunków reakcji, np.: czas reakcji, stosunek krzemu do glinu, temperaturę reakcji oraz stężenie NaOH. Stwierdzono, że wśród najważniejszych czynników determinujących rodzaj otrzymanego zeolitu jest między innymi stosunek Si/Al na przykład Si/Al ~ 1 sprzyja tworzeniu zeolitu A, natomiast Si/Al mieszczący się w przedziale 1 – 1,5 – zeolitu X, z kolei Si/Al=1,5 – 3 – zeolitu Y (Zhuang i in., 2016). Zauważono również, że przy wysokich temperaturach reakcji otrzymywane są zeolity o szkielecie typu S4R, natomiast w niższych temperaturach szkielety typu D6R (Hui i Chao, 2006). Modyfikacja czasu reakcji oraz stężenia NaOH może spowodować transkrytalizację zeolitu (np. przekształcenie zeolitu A w zeolit P) (Kotova i in., 2015). Ponadto dodatek amorficznego krzemu lub glinu w surowcach pozwala na przeprowadzenie syntezy hydrotermicznej w łagodniejszych warunkach (Cardoso i in., 2015). Jednoetapowa synteza hydrotermiczna prowadzi do powstania zeolitu o niskiej czystości ze względu na słabą rozpuszczalność krzemionki i glinu znajdujących się w popiele lotnym. W celu poprawy czystości otrzymanego zeolitu stosowana jest dwuetapowa metoda hydrotermiczna, której schemat przedstawiono na rysunku 13. Hui i Chao (2006) przeprowadzili syntezę dwuetapową, w której otrzymano zeolit 4A charakteryzujący się małym rozmiarem cząstek i wysoką czystością (krystaliczność na poziomie 75 – 87 %) wykorzystując jako surowiec popiół lotny. Zazwyczaj warunki syntezy

przebiegających wieloetapowo dobierane są w zależności od potrzeb. Najczęściej pierwszy krok skoncentrowany jest na rozpuszczeniu lub aktywacji nierozpuszczalnych składników w celu zwiększenia zawartości krzemu i glinu w roztworze (np. struktura mullitu staje się amorficzna w temperaturze 110 °C po 24 h) (Yu i in., 2016). Drugi krok koncentruje się głównie na czystości i rodzaju syntetycznych zeolitów. W tabeli 14 zestawiono przekrój najczęściej stosowanych warunków reakcji oraz typy uzyskanych zeolitów dla syntez hydrotermicznych.



Rysunek 13. Uproszczony schemat dwustopniowej syntezy hydrotermicznej (Lin i in., 2022)

Tabela 14. Porównanie warunków syntezy i uzyskanych typów zeolitu w syntezach hydrotermicznych (Salehabadi i in., 2018)

Metoda syntezy	Reagenty	Warunki reakcji	Typ zeolitu	Literatura
Jednostopniowa synteza hydrotermiczna	3 M NaOH	NaOH/popiół lotny = 1:1; 12 h, 95 °C	X P + A	Kotova i in., 2016
		12 h, 140 °C	A	
		12 h, 180 °C		
		5 M NaOH	NaOH/ popiół lotny = 2:1 (L/S)	
	24 h, 150 °C			
	24 h, 200 °C			
	3 M NaOH	NaOH/popiół lotny = 3,6:1 (L/S)	X-C	Chen i in., 2022
		24 h, 80 °C	P1-C	
		24 h, 80 °C z mieszaniem		
	2 M NaOH; 0,7 M AlCl ₃	NaOH/ popiół lotny = 6:1 (L/S)	NaP1-AlOOH	Chen i in., 2022
		24 h, 95 °C; 0.7 M AlCl ₃ , mieszanie 4 h		
	3,33 M NaOH	NaOH/ popiół lotny = 4,5 (L/S)	La-NaP1	Goscianska i in., 2018
	0,5 mol/LLaCl ₃	36 h, 80 °C; 0,5 mol/L LaCl ₃ , 24 h, 25 °C		

Metoda syntezy	Reagenty	Warunki reakcji	Typ zeolitu	Literatura
Dwustopniowa synteza hydrotermiczna	2 M NaOH	etap 1: NaOH/popiół lotny = 10:1 (L/S) 2 h, 100 °C, 300 rpm.	4A	Iqbal i in., 2019
		etap 2: dodatek roztworu Al (100 ml; 3 g Al proszek + 2 M NaOH), 500 rpm, 30 min.		
		Starzenie: 12 h, 95 °C, 2,5 h		
	2 M NaOH	etap 1: NaOH/popiół lotny = 10:1 (L/S), 2 h, 100 °C, 300 rpm; dodatek roztworu glinu (100 ml: 3g Al. Proszek + 8,2 g NaOH), 25 °C, 500 rpm, 30 min	4 A	Hui i Chao, 2006
		etap 2: 1,5 h, 90 °C, następnie 2,5 h, 95 °C		
	1,67 M NaOH, NaAlO ₂	etap 1: NaOH/popiół lotny = 10:1 (L/S), 80 °C, 2 h, 300 rpm; dodatek NaOH-NaAlO ₂ r-r (NaAlO ₂ + 1,67 M NaOH), 25 °C, 30 min, mieszanie	4 A	Wang i in., 2008
		etap 2: 100 °C, 340 min.		
	3 M NaOH	etap 1: NaOH/popiół lotny = 4,5:1 (L/S), 80 °C, 48 h, mieszanie	Na-X	Panek i in., 2021
		etap 2: dodatek folii aluminiowej 70 °C, 24 h	Na-A	
etap 3: dodatek folii aluminiowej 80 °C, 24 h				
NaOH	etap 1: m (NaOH)/ m (popiół lotny) = 1, 800 rpm, 47 °C, 48 h.	Na-P1	Musyoka i in., 2012	
	etap 2: 140 °C, 48 h			

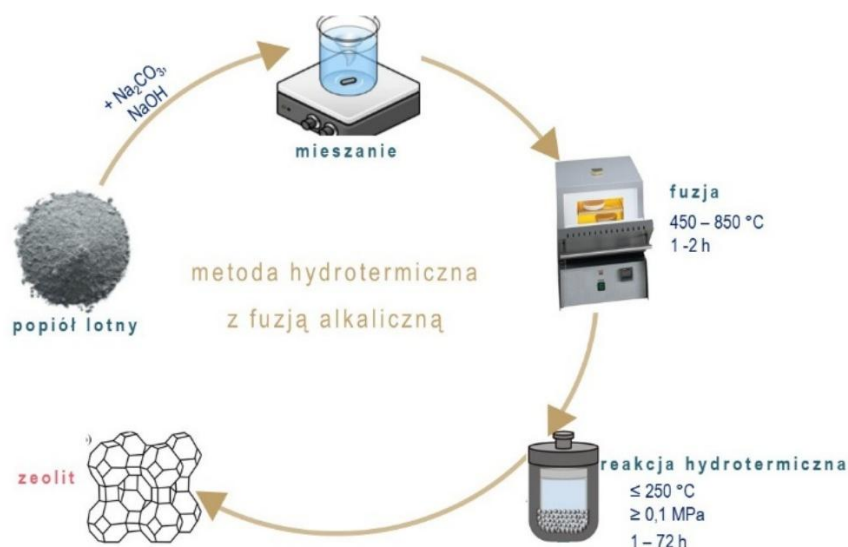
Powyższa tabela przedstawia zestawienie metod hydrotermicznej syntezy zeolitów z popiołów lotnych, uwzględniając wariant jedno- oraz dwuetapowy. W każdym z przedstawionych przypadków jako roztwór alkaliczny wykorzystano NaOH o stężeniach od 2 do 5 mol/dm³. Warunki reakcji są zróżnicowane – temperatury mieszczą się w zakresie od 80 do 200 °C, a czas trwania syntezy waha się od kilku godzin do nawet kilku dni. W niektórych przypadkach stosowano dodatkowe etapy takie jak starzenie, mieszanie, czy podgrzewanie stopniowe.

Zeolity A i X są najczęściej otrzymywanymi produktami w warunkach umiarkowanej temperatury (95–140 °C) i przy stosunkowo prostych procedurach. Bardziej złożone warunki syntezy – np. obecność dodatkowych źródeł glinu – pozwalają uzyskać mniej powszechne formy krystaliczne.

Zestawienie pokazuje, że typ uzyskanego zeolitu zależy nie tylko od składu chemicznego reagentów, ale również od szczegółów procesu syntezy – takich jak: proporcje fazy stałej do ciekłej, czas i temperatura reakcji, sposób mieszania oraz liczba etapów.

Synteza hydrotermiczna z fuzją alkaliczną

Metoda ta polega na zmieszaniu popiołu lotnego ze związkami alkalicznymi np. Na₂CO₃, NaOH w określonej proporcji. Kalcynacja przebiegająca w wysokich temperaturach w piecu muflowym prowadzi do degradacji struktury popiołu lotnego i znajdujących się w nim składników np. mullitu czy kwarcu, uwalniając tym samym krzem oraz glin (Panitchakarn i in., 2014; Yaping i in., 2008). Do niewątpliwych zalet tej metody należy możliwość usunięcia zanieczyszczeń organicznych (zwłaszcza dioksyn), które mogą znajdować się w popiołach lotnych pochodzących ze spalania odpadów komunalnych (Huber i in., 2018; Vassilev i Vassileva, 2005). Uproszczony schemat syntezy hydrotermicznej wspomaganej fuzją alkaliczną przedstawiono na rysunku 14.



Rysunek 14. Schemat syntezy zeolitu z popiołu lotnego z wykorzystaniem metody hydrotermicznej wspomaganej fuzją alkaliczną

Na podstawie badań stwierdzono, że największy wpływ na czystość otrzymanego zeolitu mają stosunek NaOH/ popiół lotny oraz temperatura fuzji. W optymalnych warunkach przy stosunku NaOH/popiół lotny wynoszącym 1,2 oraz temperaturze fuzji 549,85 °C, krystaliczność otrzymanego zeolitu wynosiła aż 62 % (Belviso i in., 2012; Shigemoto i in., 1993). Ponadto zaobserwowano, że fuzja z zastosowaniem środków alkalicznych przeprowadzona na popiele lotnym sprzyja powstawaniu Na_2SiO_3 oraz NaAlSiO_4 i tworzeniu nowego amorficznego materiału polimerowego w procesie hydrotermicznym ($d=2,97 \text{ \AA}$). Średnica cząstek była mniejsza niż materiału polimerowego otrzymanego w wyniku klasycznej reakcji hydrotermicznej ($d=3,86 \text{ \AA}$). W porównaniu z użyciem jedynie jednego środka alkalicznego – mieszanie ich np. NaOH z Na_2CO_3 w stosunku 1:2,8 skutkuje otrzymaniem lepszego zeolitu w krótszym czasie i przy niższej temperaturze (Yang i in., 2019). Murukutti i Jena (2022) udoskonaliли proces otrzymywania zeolitów o wysokiej czystości. Rolę alkalicznego aktywatora pełnił Na_2CO_3 . Proces kalcynacji przebiegał w temperaturze 800 °C i trwał 2 godziny. Analiza XRD wykazała, że fazy kwarcu i mullitu znajdujące się w popiele lotnym można przekształcić w rozpuszczalną w środkach alkalicznych fazę nefelinową ($\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$). Następnie dzięki obróbce hydrotermicznej otrzymano wysokiej czystości zeolit A (97,69 %). Ponadto, wykorzystano ściek powstający w procesie do syntezy kankrynitru ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o krystaliczności sięgającej 94,16 % (Murukutti i Jena, 2022).

Omawiana powyżej metoda jest obiecującą alternatywą do tradycyjnej metody hydrotermicznej, ponieważ pozwala na skuteczne aktywowanie składników popiołu

lotnego i przekształcenie pierwiastków Si i Al w zeolit o wysokim stopniu czystości. Jednak obróbka wstępna związana jest z koniecznością stosowania wysokich temperatur, co skutkuje dużym zużyciem energii elektrycznej, kosztami syntezy zeolitu i wieloma produktami ubocznymi powstającymi podczas procesu. Ponadto, wysoka temperatura procesu powoduje uwalnianie metali ciężkich, co stanowi kolejny do rozważenia proces. Obecnie, jednym z bardziej pożądaných kierunków badawczych w tym obszarze jest wspomaganie metod tradycyjnych poprzez zastosowanie mikrofal, czy ultradźwięków pozwalających na uzyskanie bardziej energooszczędnego, przyjaznego dla środowiska sposobu otrzymywania zeolitów (Lin i in., 2022).

Metoda hydrotermiczna wspomagana mikrofalami

W przeciwieństwie do konwencjonalnych metod ogrzewania, technika mikrofalowa polega na oddziaływaniu pola elektromagnetycznego z cząsteczkami polarnymi znajdującymi się w układzie reakcyjnym (Lin i Chen, 2021). W porównaniu do tradycyjnej metody hydrotermicznej zastosowanie promieniowania mikrofalowego pozwala uzyskać podobną wydajność zeolitu przy znacznym skróceniu czasu syntezy. Ocena opłacalności i bezpieczeństwa wykorzystania mikrofal w syntezie zeolitu opracowana w 2020 roku przez Makgabutlane'a i in. (2020) wykazała, że z ekonomicznego i środowiskowego punktu widzenia korzystniejsze jest zastosowanie ogrzewania mikrofalowego aniżeli konwencjonalnego. Hydrotermiczna synteza zeolitu przebiegająca z zastosowaniem mikrofal charakteryzuje się wyższą wydajnością i energooszczędnością.

Podczas syntezy hydrotermicznej wspomaganej mikrofalami dochodzi do skutecznego rozpuszczenia krzemu i glinu w układzie reakcyjnym oraz przyspieszenia procesu indukcji kryształów i samej krystalizacji, co w konsekwencji prowadzi do akceleracji procesu otrzymania zeolitu. W przeciwieństwie do tradycyjnej metody trwającej kilka dni, wspomaganie mikrofalami może skrócić czas syntezy nawet do kilku godzin lub kilkudziesięciu minut. Zaobserwowano jednak, że promieniowanie mikrofalowe hamuje proces nukleacji (Lin i in., 2022).

Metoda hydrotermiczna wspomagana ultradźwiękami

Kolejnym sposobem uzyskania lepszej jakości zeolitów z popiołów lotnych jest zastosowanie ultradźwięków w konwencjonalnej metodzie hydrotermicznej. Badania wykazały, że rozwiązanie to w sposób szczególny wpływa na etap starzenia zeolitu, skracając jego czas z 24 h (przy tradycyjnej metodzie hydrotermicznej) do 2 h, co jest efektem kawitacji fali ultradźwiękowej przyspieszającej proces krystalizacji (Ozdemir i Piskin, 2019). Dodatkowo stwierdzono, że działanie ultradźwięków przyspiesza

rozpuszczanie krzemianu sodu i glinokrzemianu sodu, a także zwiększa krystaliczność zeolitu nawet dwukrotnie w porównaniu do tradycyjnej metody hydrotermicznej. Analiza XRD wykazała, że piki zeolitu LTA były ostrzejsze, natomiast sam zeolit charakteryzował się wysoką porowatością (Bukhari i in., 2016). Różnicę zauważono również w wielkości cząstek zeolitu. W przypadku syntezy z zastosowaniem ultradźwięków wielkość cząstek wynosiła 5,37 μm , a średnica 3,22 μm , czyli znacznie mniej, niż w przypadku zeolitu otrzymanego metodą konwencjonalną, w której wielkość cząstek była równa 12,67 μm oraz średnica 5,37 μm . Efekt ten przypisano zwiększonej temperaturze i ciśnieniu spowodowanym zastosowaniem ultradźwięków (Adamczyk i in., 2022). Na podstawie analizy termogravimetrycznej (TG) stwierdzono, że zastosowanie ultradźwięków w klasycznej syntezie zeolitów skutkuje powstawaniem nowych faz krystalicznych i sprzyja procesowi transkrystalizacji zeolitu (Belviso, 2018), a także przyspiesza proces nukleacji (Boycheva i in., 2020). Ponadto badania wykazały, że po 2 godzinach działania ultradźwięków w temperaturze 60 °C (240 W; 35 kHz) metastabilny zeolit A został przekształcony w sodalit, który wykazuje większą stabilność termodynamiczną, co w przypadku tradycyjnej syntezy następuje po około 4 h. Pozytywne działanie ultradźwięków zauważono również w syntezie hydrotermicznej zeolitu Na-X, który uzyskano w znacznie krótszym czasie. Ponadto charakteryzował się on również większą powierzchnią właściwą (Boycheva i in., 2020). Chen i in. (2022) otrzymali zeolit LTA o wysokiej krystaliczności dzięki jednoczesnemu zastosowaniu mikrofal i ultradźwięków. Udowodniono, że taki proces aktywacji sprzyja lepszemu rozpuszczaniu się związków krzemu i glinu, które znajdują się w popiele lotnym (molowe stopnie konwersji dla krzemu i glinu wynoszą odpowiednio 70,26 i 68,03 %), jednocześnie spowalniając rozpuszczanie się innych zanieczyszczeń. Ten sposób aktywacji wymaga również mniejszego w porównaniu do konwencjonalnych metod syntezy zużycia energii elektrycznej, a także pozwala uzyskać materiał o stosunkowo wysokiej powierzchni właściwej BET (474 m^2/g), wykorzystując w procesie wodę wodociągową zamiast dejonizowanej, co również znacznie obniża całkowite koszty uzyskania zeolitu (Chen i in., 2022). W tabeli 15 porównano ze sobą różne metody syntezy zeolitów z popiołów lotnych wraz ze wskazaniem ich wad i zalet.

Tabela 15. Porównanie metod syntezy zeolitów z popiołów lotnych (Yang i in., 2019)

Metoda syntezy	Warunki syntezy	Zalety	Wady	Wydajność syntezy	Literatura
Metoda hydrotermiczna	- wysoka temperatura i ciśnienie	- wysoka aktywność reagentów, - proces jest łatwy do przeprowadzenia, - możliwość kontroli stosunku krzemu do glinu, - powstają dobrze wykształcone kryształy	- niska czystość zeolitów, - długi czas syntezy, - proces energochłonny	- długi czas syntezy (12 – 72 h) i stosunkowo niski stopień krystaliczności (87 %, dwustopniowa metoda hydrotermiczna pozwala uzyskać czysty zeolit, jednak o niskiej wydajności)	Aldahri i in., 2016; Berggaut i Singer, 1996; Cardoso i in., 2015; Wałek i in., 2008
Fuzja alkaliczna	- wysoka temperatura i ciśnienie	- skuteczna aktywacja składników obojętnych, - zwiększony stopień wykorzystania surowców, - poprawa współczynnika konwersji zeolitu	- proces energochłonny, - duże zużycie alkaliów, - proces o wyższym stopniu skomplikowania	- relatywnie wysoka krystaliczność (ok. 98 %), - wysokie temperatury fuzji (450 – 850 °C), 1 – 2 h	Aquino i in., 2020; Murukutti i Jena, 2022; Yang i in., 2019; Zhang i in., 2011
Metoda konwencjonalna wspomagana promieniowaniem mikrofalowym	- łagodne warunki reakcji, - konieczność zastosowania układu mikrofalowego	- skrócony czas krystalizacji, - skuteczniejsze rozpuszczanie krzemu i glinu znajdujących się w surowcu, - szybkie i równomierne ogrzewanie układu reakcyjnego	- brak możliwości wizualnej obserwacji procesu reakcji, - wysokie wymagania sprzętowe	- krótki czas syntezy (10 – 60 min), - wysoka krystaliczność zeolitu (ok. 91 %)	Behin i in., 2014; Inada i in., 2005; Kim i Lee, 2009; Querol i in., 1997
Metoda hydrotermiczna wspomagana ultradźwiękami	- łagodne warunki reakcji, - konieczność umieszczenia układu w polu ultradźwiękowym	- przyspieszenie procesu krystalizacji i rozpuszczania krzemu i glinu w surowcach, - niższa temperatura reakcji temperaturę reakcji	- wymaga umieszczenia sondy ultradźwiękowej bezpośrednio w układzie reakcyjnym, - wysoki koszt sprzętu	- krótki czas syntezy (10 – 240 min), - wysoka krystaliczność	(Boycheva i in., 2020 Bukhari i in., 2016 Ozdemir i Piskin, 2019; Belviso, 2018

Jak wynika z tabeli powyżej, najmniej skomplikowaną metodą otrzymywania zeolitów jest synteza hydrotermiczna, jednak sam proces jest czasochłonny, a otrzymane materiały charakteryzują się stosunkowo niską czystością. Procesem zapewniającym bardzo wysoką krystaliczność jest fuzja alkaliczna, jednak w jej przypadku wadą jest energochłonność oraz wysokie zużycie reagentów zasadowych. Alternatywę stanowią metody hydrotermiczne wspomagane promieniowaniem mikrofalowym, które pozwalają na skrócenie czasu reakcji zapewniając stosunkowo wysoką krystaliczność zeolitu. Największym ograniczeniem metod z udziałem mikrofal lub ultradźwięków jest konieczność posiadania zaawansowanej aparatury.

3.3 Wpływ procesu syntezy zeolitów z popiołów lotnych na środowisko

Analizując istniejące możliwości wykorzystania popiołu lotnego do otrzymywania zeolitów, jak również ich późniejsze wykorzystanie w procesach sorpcji jonów metali ciężkich, konieczne jest rozważenie wpływu tych procesów na środowisko naturalne ze szczególnym uwzględnieniem powstających w nich produktów ubocznych.

Zastosowanie popiołu lotnego jako materiału do syntezy niskokosztowych adsorbentów wiąże się z powstawaniem stałego produktu ubocznego SSR (ang. *Secondary Solid Residue*) zawierającego toksyczne pierwiastki. Ponadto sam proces syntezy hydrotermicznej związany jest ze znacznym zapotrzebowaniem na wodę np. do przepłukiwania osadu, a także prowadzi do powstania ścieku bogatego w alkalia. Jednym z proponowanych w literaturze rozwiązań powyższego problemu jest zastosowanie innych, alternatywnych źródeł surowców, jak np. solanek albo wód kopalnianych w zastępstwie wody wodociągowej (Musyoka i in., 2013).

Panek i in. (2021) wykorzystali przesącz powstający podczas syntezy zeolitu metodą hydrotermiczną jako cenne źródło glinu i krzemionki do produkcji zeolitu Na-A oraz Na-X. Doświadczenie przeprowadzono zarówno w skali laboratoryjnej, jak i technicznej. Na podstawie analizy wyników stwierdzono niewielkie różnice pomiędzy materiałami, natomiast sam proces otrzymywania sorbentów z wykorzystaniem przesączu będącego odpadem posyntezywowym scharakteryzowano jako dobrze powtarzalny. Działanie to, jak i wyżej opisane, niewątpliwie wpisują się w idee zrównoważonego rozwoju dzięki redukcji odpadów, czy też oszczędności zasobów wodnych. Niewątpliwą zaletą jest również obniżenie kosztów produkcji zeolitów.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Metody zastosowane w pracy można podzielić na dwie grupy. Pierwsza z nich dotyczy otrzymywania materiałów sorpcyjnych, natomiast druga odnosi się do procesu usuwania jonów rtęci z monokationowych roztworów sztucznych i ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin.

W przypadku syntezy zeolitów do najważniejszych procedur wykorzystywanych w pracy należy zaliczyć:

- syntezę hydrotermiczną z wykorzystaniem metody planowania eksperymentu DOE oraz zastosowaniem różnych źródeł krzemionki,
- cykliczne wykorzystanie przesączu powstałego w procesach syntez.

Eksperyment usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych przeprowadzono metodą sorpcji statycznej i dynamicznej. Głównym celem tej procedury było zbadanie efektywności adsorpcji jonów rtęci przez otrzymane w etapie pierwszym zeolity typu A i X oraz analiza wpływu warunków prowadzenia procesu na stopień usuwania Hg^{2+} .

W niniejszej pracy terminy takie jak *przesącz*, *produkt uboczny syntezy hydrotermicznej* oraz *odpad posyntezowy* odnoszą się do tej samej substancji – cieczy uzyskanej w wyniku filtracji mieszaniny poreakcyjnej po zakończeniu reakcji hydrotermicznej. Z uwagi na wysoką zawartość wodorotlenku sodu, przesącz ten wykorzystywany był ponownie jako roztwór alkaliczny w kolejnych próbach syntezy.

Uproszczenie terminologiczne zastosowano również w przypadku sformułowań *frakcja zużytego panelu fotowoltaicznego* lub *zużyty panel fotowoltaiczny* rozumiejąc przez to frakcję o wysokiej zawartości krzemionki, którą wydzielono z produktu uzyskanego w wyniku termolitycznego rozkładu panelu fotowoltaicznego.

Podobnie, jako *sztuczny roztwór monokationowy* lub *roztwór modelowy* definiowano roztwór uzyskany przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości azotanu rtęci (II) w wodzie destylowanej celem zbadania właściwości sorpcyjnych uzyskanych w pracy zeolitów.

4. SYNTEZA ZEOLITÓW Z WYKORZYSTANIEM METOD PLANOWANIA EKSPERYMENTU (DOE)

Eksperyment syntezy zeolitów został zaprojektowany i przeprowadzony zgodnie z zasadami metody planowania eksperymentu z wykorzystaniem pełnego planu czynnikowego. Wykorzystanie DOE miało na celu uzyskanie maksymalnej ilości informacji w zakresie czynników wpływających na otrzymanie struktury wybranego zeolitu, przy jednoczesnym ograniczeniu liczby prób do niezbędnego minimum. Podejście to wybrano również ze względu na aspekty środowiskowe, gdyż pozwala ono ograniczyć liczbę niezbędnych eksperymentów równocześnie zmniejszając zużycie surowców, odczynników chemicznych i produktów ubocznych reakcji, w tym ścieków.

Do przeprowadzenia eksperymentów otrzymywania zeolitów typu X i A na drodze reakcji hydrotermicznej wykorzystano plan statystyczny zdeterminowany, kompletny dwupoziomowy, który oznaczono symbolem PS/DK 2⁴ (typ planu eksperymentu kompletnego uwzględniający wszystkie kombinacje 4 czynników przy dwóch poziomach). Oznacza to, że parametry syntezy zeolitów zostały dobrane w sposób ściśle określony, uporządkowany i wykluczający losowość doboru. Czynniki wejściowe (badane zmienne) przyjęły wartości na dwóch poziomach zmienności: górnym i dolnym. Poziomy zmienności, jak również wartości zmiennych wejściowych zostały dobrane na podstawie dotychczasowego doświadczenia autora w zakresie otrzymywania zeolitów metodą hydrotermiczną, jak również wiedzy uzyskanej z przeglądu literatury w tym obszarze.

Plany dwupoziomowe kompletne zakładają wykonywanie doświadczeń uwzględniając każdy z możliwych układów czynników wejściowych, które przedstawiane są w formie macierzy (matrycy) planowania doświadczeń, gdzie kolumny odpowiadają wielkościom wejściowym, natomiast wiersze oznaczają liczbę doświadczeń koniecznych do przeprowadzenia. Znaki „+” oraz „-” oznaczają odpowiednio poziom górny i dolny czynnika wejściowego (tabela 16).

Tabela 16. Matryca planu PS/DK2⁴

Lp.	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	y
1	+	+	+	+	+	y ₁
2	+	+	+	+	-	y ₂
3	+	+	+	-	+	y ₃
4	+	+	+	-	-	y ₄
5	+	+	-	+	+	y ₅
6	+	+	-	+	-	y ₆
7	+	+	-	-	+	y ₇
8	+	+	-	-	-	y ₈
9	+	-	+	+	+	y ₉
10	+	-	+	+	-	y ₁₀

Lp.	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	y
11	+	-	+	-	+	y ₁₁
12	+	-	+	-	-	y ₁₂
13	+	-	-	+	+	y ₁₃
14	+	-	-	+	-	y ₁₄
15	+	-	-	-	+	y ₁₅
16	+	-	-	-	-	y ₁₆

Doświadczenia były wykonywane w kolejności losowej i powtórzone. Liczba równoległych powtórzeń wynosiła 3.

W wyniku doświadczenia zrealizowanego według planu PS/DK 2ⁿ otrzymano opis badanego obiektu jako równanie regresji o postaci:

$$y = b_0 + b_1\hat{x}_1 + \dots + b_k\hat{x}_k \quad (16)$$

gdzie: y – czynnik wynikowy (wielkość mierzona), $b_0, \dots, b_k$ – współczynnik regresji równania liniowego, $\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_k$ – czynniki wejściowe (parametry zmienne, nastawiane).

Współczynnik regresji obliczany jest ze wzoru:

$$b_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ki} \bar{y}_i \quad (17)$$

gdzie: b_k – wartość k – tego współczynnika równania regresji, x_{ki} – poziom zmienności k – tego czynnika wejściowego w i -tym doświadczeniu (+1 lub -1), odczytany z odpowiedniej kolumny macierzy planowania, $\bar{y}_i$ – średnia wartość czynnika wynikowego z pomiarów równoległych w i – tym doświadczeniu, N – całkowita liczba doświadczeń według macierzy planowania.

Zeolit X otrzymano przeprowadzając konwencjonalną, jednostopniową syntezę hydrotermiczną. Reagenty tj. nawązkę popiołu lotnego oraz roztwór wodorotlenku sodu bądź potasu o zadanym stężeniu umieszczono w naczyniu z politetrafluoroetylenem, szczelnie zamknięto i poddano obróbce termicznej w odpowiednich warunkach czasu i temperatury. Próbek nie mieszano. Po przeprowadzeniu reakcji mieszaninę przefiltrowano i poddano suszeniu w temperaturze 105 °C i czasie 24 h. W przypadku otrzymywania zeolitu X badanymi czynnikami wpływającymi na tworzenie struktury krystalicznej były czas i temperatura krystalizacji, rodzaj i stężenie wodorotlenku. Reakcje zostały przeprowadzone zgodnie z kompletnym, zdeterminowanym dwupoziomowym planem eksperymentalnym PS/DK 2⁴.

Zeolit A został otrzymany również na drodze syntezy hydrotermicznej jednakże z zastosowaniem innych substratów oraz w odmiennych warunkach reakcji w porównaniu do zeolitu typu X. Źródło krzemu w syntezie stanowiła frakcja termolitycznie

przetworzonego panelu fotowoltaicznego. W celu dostarczenia do układu glinu wykorzystano folię aluminiową. Proces syntezy przeprowadzono następująco:

- sporządzono roztwory wodorotlenku sodu o zadanym stężeniu i dodano odpowiednią ilość folii aluminiowej. Mieszaninę pozostawiono aż do momentu całkowitego zaniku pęcherzyków związanych z wydzielaniem H_2 ,
- do tak przygotowanego roztworu dodano uprzednio zmieloną w młynie kulowym frakcję termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego,
- przeprowadzono reakcję w warunkach uwzględnionych w opracowanym planie eksperymentalnym PS/DK2⁴.

Zarówno w procesie otrzymywania zeolitu X jak i A nie stosowano organicznych templatów ani wcześniejszej aktywacji.

4.1 Synteza zeolitu typu X

W przypadku syntezy zeolitu X z popiołu lotnego z węgla kamiennego za czynniki wejściowe przyjęto:

- rodzaj wodorotlenku (wodorotlenek sodu lub wodorotlenek potasu),
- temperaturę krystalizacji,
- czas krystalizacji,
- stężenie wodorotlenku.

Czynnik wyjściowy stanowił wynik analizy jakościowej uzyskanych faz krystalicznych, przeprowadzonej na podstawie porównania otrzymanych dyfraktogramów rentgenowskich. Pozwoliło to na identyfikację dominujących faz krystalicznych w materiale porowatym oraz ocenę zależności składu fazowego od warunków reakcji. Wartości poszczególnych parametrów przedstawiono w poniższej tabeli (tabela 17).

Tabela 17. Wartości czynników wejściowych syntezy zeolitu X

Lp.	Czynniki wejściowe	Wodorotlenek	Temperatura krystalizacji [°C]	Czas krystalizacji [h]	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]
1	Poziom dolny (-)	KOH	90	9	2
2	Poziom górny (+)	NaOH	110	24	3

Tabela 18 przedstawia wygenerowaną macierz z wartościami czynników, zgodnie z którymi należy przeprowadzić syntezy hydrotermiczne. Uzyskano 16 możliwych kombinacji czynników, które powtórzono trzykrotnie uzyskując sumaryczną liczbę próbek równą 48.

Tabela 18. Macierz planu PS/DK 2⁴ dla zeolitu X

Lp.	Wodorotlenek	Temperatura krystalizacji [°C]	Czas krystalizacji [h]	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]
1	NaOH	90	9	3
2	KOH	110	24	2
3	NaOH	90	24	2
4	NaOH	110	24	3
5	KOH	90	9	2
6	KOH	90	9	2
7	NaOH	110	24	2
8	NaOH	110	9	3
9	KOH	90	24	2
10	KOH	110	9	3
11	KOH	90	9	3
12	KOH	110	24	3
13	NaOH	90	9	3
14	NaOH	90	9	2
15	KOH	110	9	2

Lp.	Wodorotlenek	Temperatura krystalizacji [°C]	Czas krystalizacji [h]	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]
16	NaOH	110	9	3
17	NaOH	90	9	2
18	KOH	90	24	3
19	NaOH	110	24	3
20	KOH	90	9	2
21	NaOH	90	24	3
22	KOH	110	24	2
23	KOH	110	9	3
24	NaOH	110	9	3
25	KOH	110	9	3
26	KOH	90	24	3
27	KOH	110	24	2
28	KOH	90	24	2
29	KOH	110	24	3
30	NaOH	90	24	3
31	NaOH	90	24	3
32	NaOH	110	9	2
33	KOH	110	9	2
34	NaOH	110	9	2
35	NaOH	110	24	3
36	KOH	90	9	3
37	KOH	110	24	3
38	NaOH	110	24	2
39	KOH	90	24	2
40	KOH	90	24	3
41	KOH	90	9	3
42	KOH	110	9	2
43	NaOH	90	24	2
44	NaOH	90	24	2
45	NaOH	110	9	2
46	NaOH	90	9	3
47	NaOH	110	24	2
48	NaOH	90	9	2

4.2 Synteza zeolitu typu A

Głównym substratem użytym do syntezy zeolitu typu A była frakcja o wysokiej zawartości krzemu wydzielona z termolitycznie przetworzonego panelu PV. W celu zwiększenia zawartości glinu, do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono dodatkowe źródło tego pierwiastka w postaci folii aluminiowej o czystości przeznaczonej do kontaktu z żywnością (>99 %). Do analizy wpływu warunków reakcji na skład fazowy sorbentu ustalono następujące czynniki wejściowe:

- stopień zmielenia frakcji panelu,

- temperaturę krystalizacji,
- czas krystalizacji,
- stężenie wodorotlenku sodu.

Analogicznie jak w przypadku zeolitu typu X, punktem wyjścia były wyniki jakościowej analizy dyfraktogramów rentgenowskich otrzymanych próbek.

Wartości parametrów uwzględniających poziom i rodzaj czynnika wejściowego przedstawiono w tabeli poniżej (tabela 19).

Tabela 19. Wartości parametrów syntezy zeolitu A

Lp.	Czynniki wejściowe	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Temperatura krystalizacji [°C]	Czas krystalizacji [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]
1	Poziom dolny (-)	5	60	72	2,5
2	Poziom górny (+)	10	90	144	3,0

Wygenerowanie matrycy doświadczeń (tabela 20) oraz późniejszą analizę wyników przeprowadzono analogicznie, jak dla zeolitu typu X. Ze względu na wysoką powtarzalność dyfraktogramów zeolitu X, syntezę zeolitu A przeprowadzono jednokrotnie. W celu weryfikacji powtarzalności metody wykonano powtórzenie dla próby, w której uzyskano najlepiej wykształconą strukturę zeolitu A.

Tabela 20. Macierz planu PS/DK 2⁴ dla zeolitu A

Lp.	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Temperatura krystalizacji [°C]	Czas krystalizacji [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]
1	5	60	72	2,5
2	5	60	144	2,5
3	5	90	72	2,5
4	5	90	144	2,5
5	10	60	72	2,5
6	10	60	144	2,5
7	10	90	72	2,5
8	10	90	144	2,5
9	5	60	72	3,0
10	5	60	144	3,0
11	5	90	72	3,0
12	5	90	144	3,0
13	10	60	72	3,0
14	10	60	144	3,0
15	10	90	72	3,0

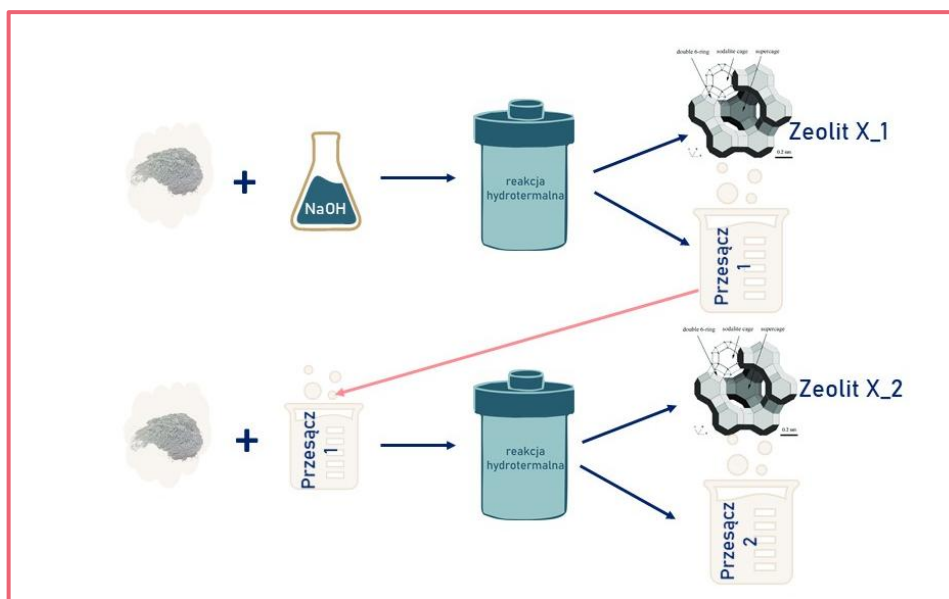
Lp.	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Temperatura krystalizacji [°C]	Czas krystalizacji [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]
16	10	90	144	3,0

4.3 Synteza zeolitów z wykorzystaniem alkalicznego przesączu uzyskanego w procesie reakcji hydrotermicznej otrzymywania zeolitów

Jednym z produktów ubocznych wytwarzanych w hydrotermicznej metodzie otrzymywania zeolitów jest przesącz bogaty w Si, Al oraz Na. Wykorzystując ten fakt oraz dążąc do procesów generujących jak najmniejszą ilość odpadów użyto otrzymany roztwór (przesącz) poreakcyjny w kolejnych cyklach syntez materiałów zeolitowych.

Eksperyment z ponownym wykorzystaniem przesączu przeprowadzono w warunkach syntezy uznanych za najkorzystniejsze pod względem jednoznacznej identyfikacji fazy zeolitowej, charakteryzującej się wyraźnymi, intensywnymi pikami oraz minimalnym udziałem faz towarzyszących.

Ogólny schemat ilustrujący otrzymywanie zeolitu X z popiołu lotnego i przesączu alkalicznego uzyskanego w reakcji hydrotermicznej przedstawiono na rysunku poniżej (rys. 15). Analogiczną metodę syntezy przeprowadzono w celu otrzymania zeolitu A. Różnica polegała na zastosowaniu frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego jako głównego substratu reakcji oraz folii aluminiowej stanowiącej źródło glinu.



Rysunek 15. Ogólny schemat ilustrujący sposób przeprowadzenia eksperymentu z wykorzystaniem przesączu alkalicznego jako substratu reakcji otrzymywania zeolitu X z popiołu lotnego

4.4 Metody badań charakteryzujące otrzymane zeolity oraz ich właściwości sorpcyjne

Otrzymane zeolity jak również surowce, które zostały wykorzystane do syntez scharakteryzowano z zastosowaniem szeregu metod analitycznych tak, aby możliwe było określenie ich właściwości fizykochemicznych (m.in. krystaliczności, morfologii, struktury oraz tekstury) oraz ocena efektywności sorpcji rtęci.

4.4.1 Analiza strukturalna zeolitów metodą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej

Badania dyfrakcji promieni rentgenowskich pozwoliły na określenie faz krystalicznych występujących w surowcach oraz produktach syntez. Analizę składu fazowego próbek przeprowadzono przy wykorzystaniu metody proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej PXRD (ang. *Powder X-Ray Diffraction*). Badania zostały przeprowadzone na dyfraktoметры SmartlabSE firmy Rigaku w zakresie kątowym $5 - 65^\circ 2\theta$ z użyciem promieniowania $\text{CuK}\beta$. Dyfraktometr wyposażony był w lampę Cu, moc generatora promieni rentgenowskich wynosiła 3 kW. Krok pomiarowy wynosił $0,01^\circ$, a prędkość skanowania $10^\circ/\text{min}$. Do przetwarzania danych dyfrakcyjnych wykorzystano dedykowane do tego oprogramowanie SmartLab Studio II, natomiast do identyfikacji i analizy faz krystalicznych użyto bazy danych PDF-2 z 2024 r. sformalizowaną przez międzynarodowe Centrum Danych Dyfrakcyjnych ICDD (ang. *The International Centre for Diffraction Data*) oraz Międzynarodowe

Stowarzyszenie Zeolitowe – Komisja Strukturalna IZA-SC (ang. *International Zeolite Association Structure Commission*).

4.4.2 Analiza składu chemicznego sorbentów metodą rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej oraz adsorbatów metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej

Analiza chemiczna (jakościowa i półilościowa) sorbentów została przeprowadzona przy użyciu metody spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii EDXRF (ang. *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*). Pomiary wykonano na aparacie firmy PANalytical (model Epsilon 3) w zakresie pierwiastków Na-Am. Urządzenie wyposażone jest w lampę RTG Rh 9 W, 50 kV, 1 mA, 4096 kanałowy analizator widma, 6 filtrów pomiarowych (Cu-500, Cu-300, Ti, Al-50, Al-200, Ag) oraz detektor półprzewodnikowy SDD chłodzony ogniwem Peltier'a. Metoda pozwala na uzyskanie wyników z dokładnością ok. 0,1 %.

Analizę chemiczną adsorbentu – ścieku pochodzącego z IMOS przeprowadzono z wykorzystaniem metody spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES) na aparacie Varian 720-ES. Do kalibracji aparatu zastosowano wielopierwiastkowe wzorce kalibracyjne. Próbkę przed analizą odpowiednio rozcieńczano, tak aby stężenia poszczególnych pierwiastków mieściły się w zakresie liniowości krzywych kalibracyjnych. Pomiar prowadzono z zastosowaniem szybkiego skanowania widma oraz obserwacją plazmy w osi.

4.4.3 Analiza morfologii metodą skaningowej mikroskopii elektronowej

Analiza morfologii kryształów oraz jakościowa, półilościowa analiza składu chemicznego sorbentów przeprowadzona została z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (ang. *Scanning Electron Microscopy*) firmy ThermoFisher Scientific model Axia CHEMISEM LV wyposażonego w przystawkę do analiz chemicznych w mikroobszarze EDS (ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*). Detektor SE (ang. *Secondary Electrons*) został użyty w celu określenia morfologii i topografii próbek, natomiast BSE (ang. *Backscattered Electrons*) wykorzystano do mapowania rozkładu składników chemicznych.

4.4.4 Analiza rozkładu wielkości cząstek metodą dyfrakcji laserowej

Do oznaczenia pomiaru wielkości cząstek PSD (ang. *Particle Size Distribution*) techniką dyfrakcji laserowej wykorzystano aparat Mastersizer 3000 firmy Malvern, którego możliwy zakres pomiarowy wynosi 0,01 – 2100 μm . Jako ciecz dyspergującą użyto wodę destylowaną. Oznaczono charakterystyczne parametry uziarnienia jak D_{10} , D_{50} oraz D_{90} (tj. maksymalne średnice cząstek, poniżej których występuje 10, 50 i 90% objętości próbki).

4.4.5 Analiza teksturalna sorbentów metodą adsorpcji/desorpcji par azotu

Wszystkie badane materiały przed pomiarami adsorpcyjnymi odgazowano w temp. 200°C w ciągu 2 godz. pod zmniejszonym ciśnieniem. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu w temp. -196°C wyznaczono za pomocą objętościowego analizatora powierzchni i porowatości ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA).

Wykorzystując dane z niskotemperaturowych izoterm adsorpcji-desorpcji azotu obliczono powierzchnię właściwą (S_{BET}) metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (Brunauer i in., 1938) badanych materiałów. Powierzchnię tę wyznaczono w przyjętym jako standard, przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,30 p/p_0 stosując jako wartość powierzchni zajmowanej przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie równą 0,162 nm². Całkowitą objętość porów (V_t) badanych materiałów obliczono przekształcając objętość zaadsorbowanego azotu (w cm³ STP/g) dla ciśnienia względnego $p/p_0 = 0,99$ w objętość ciekłego azotu (cm³/g) równą objętości porów wypełnionych tą cieczą.

4.4.6 Analiza stężenia rtęci w roztworach wodnych metodą absorpcji atomowej

Stężenie rtęci w roztworach wodnych oznaczano za pomocą analizatora DMA-80 przeznaczonego wyłącznie do oznaczania całkowitej rtęci zarówno w próbkach stałych, jak i ciekłych, bez potrzeby ich wstępnej mineralizacji. Proces analityczny obejmuje suszenie próbki, jej termiczną dekompozycję w atmosferze tlenu, usunięcie zakłócających związków przez katalizator oraz selektywne wychwycenie rtęci (amalgamacja). Po jej podgrzaniu rtęć trafia do komory detekcyjnej, gdzie mierzona jest metodą spektrometrii absorpcji atomowej (AAS). Aparat umożliwia osiągnięcie limitu detekcji na poziomie 0,0015 ng rtęci.

4.4.7 Analiza danych eksperymentalnych oraz procesów sorpcji z wykorzystaniem środowiska Python

W celu opracowania planu statystycznego eksperymentu, analizy izoterm adsorpcji oraz modelowania procesów sorpcji dynamicznej wykorzystano środowisko programistyczne Python. Analizy przeprowadzono z użyciem bibliotek takich jak NumPy, SciPy, Pandas i Matplotlib, umożliwiających zarówno dopasowanie modeli adsorpcji (np. izoterm Langmuira, Freundlicha, Dubinina-Raduszkiewicza), jak i ich wizualizację. Python został również wykorzystany do przetwarzania danych eksperymentalnych, generowania wykresów oraz oceny dopasowania modeli przy użyciu współczynnika determinacji (R^2).

4.5 Eksperymenty procesów sorpcji rtęci na otrzymanych zeolitach

4.5.1 Procedura sorpcji rtęci

Badanie usuwania rtęci z roztworów monokationowych i ścieków pochodzących z IMOS przeprowadzono wykorzystując metodę sorpcji statycznej oraz dynamicznej. Eksperyment prowadzono w taki sposób, aby możliwe było określenie wpływu następujących parametrów: pH, czasu kontaktu, masy adsorbentu oraz stężenia początkowego adsorbentu na efektywność usuwania jonów rtęci i pojemność adsorpcyjną sorbentu.

Na podstawie danych eksperymentalnych otrzymanych w sorpcji statycznej przeprowadzono analizę kinetyki adsorpcji, która polegała na dopasowaniu modeli kinetycznych uwzględniając równania pseudo-pierwszorzędowego PFO (ang. *pseudo-first order*), pseudo-drugorzędowego PSO (ang. *pseudo-second order*) oraz dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Stan równowagi adsorpcji został opisany przez modele izoterm adsorpcji z dwoma parametrami m.in. Langmuira, Freundlicha, Dubinina-Radushkevicha oraz z trzema parametrami jak izoterm Sipsa. Totha i Redlicha-Petersona.

Wyniki eksperymentu sorpcji przeprowadzonej metodą dynamiczną skorelowano z modelami Adamsa-Boharta, Yoona-Nelsona i Wolborskiej w celu oceny dynamiki procesu i porównania efektywności otrzymanych sorbentów w usuwaniu rtęci zarówno z roztworów modelowych monokationowych, jak i rzeczywistych – ścieków z instalacji MOS.

4.5.2 Adsorbenty zastosowane w testach sorpcji

Głównym kryterium wyboru adsorbentów stosowanych do usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych oraz ścieków z instalacji MOS stanowiły wyniki składu fazowego określonego na podstawie jakościowej analizy dyfraktogramów rentgenowskich.

Zarówno w przypadku zeolitu X (otrzymanego z popiołu lotnego), jak i A (otrzymanego z termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego) wybrano sorbent posiadający najlepiej wykształconą strukturę.

4.5.3 Rodzaje adsorbatów wykorzystane w eksperymentach sorpcji

Procesy sorpcji przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch rodzajów adsorbatów tj. rzeczywistego ścieku pochodzącego z IMOS oraz monokationowych roztworów wodnych zawierających określone stężenie jonów rtęci.

Wszystkie odczynniki użyte do testów sorpcji należały do odczynników analitycznych o wysokiej czystości.

Przyjęto, że stężenie początkowe jonów rtęci w adsorbatach będzie wyższe, niż najwyższa dopuszczalna wartość rtęci dla ścieków przemysłowych, która uwzględniona została w Załączniku 4, tabeli 1 do rozporządzenia Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 roku w *sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub urządzeń wodnych* (Dz.U. 2019, poz. 1311). Zgodnie z niniejszym rozporządzeniem, najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) rtęci w ściekach przemysłowych wprowadzanych do wód lub do ziemi wynosi 0,03 mg Hg/dm³ ścieków uwzględniając średnią miesięczną oraz 0,06 mg Hg/dm³ ścieków dla średniej dobowej. W analizie wyników sorpcji otrzymane rezultaty odnoszono do wartości NDS określonej powyżej.

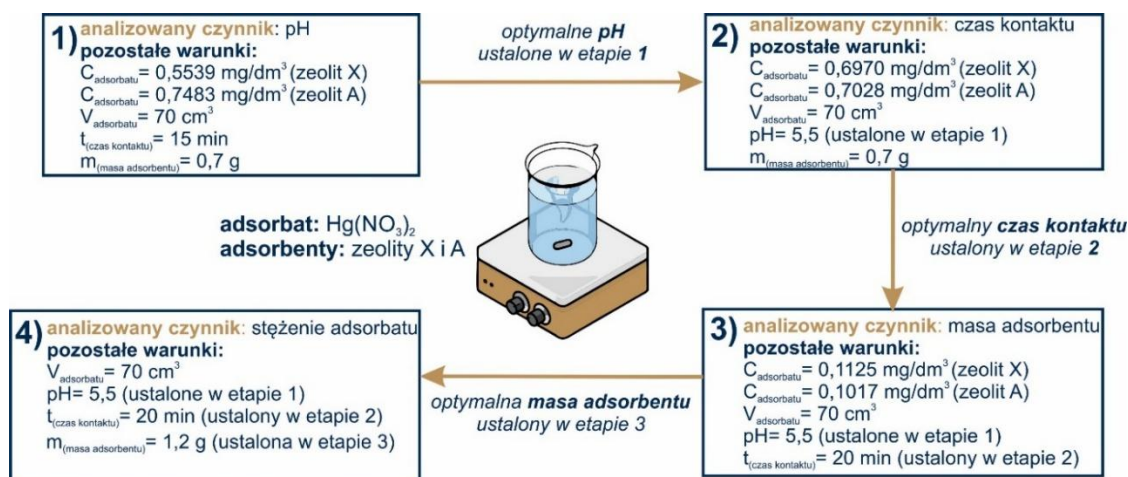
Monokationowe roztwory modelowe otrzymano przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej odpowiedniej objętości azotanu rtęci (II) o stężeniu początkowym wynoszącym 0,005 mol/dm³ o numerze CAS 10045-94-0, pochodzącego z firmy Chempur.

Skład chemiczny ścieków IMOS (w mg/dm³) z uwzględnieniem głównych składników przedstawiał się następująco: Cd 0,314; Co 0,133; Cr 0,248; Cu 0,525; Mn 46,429; Ni 0,480; Pb 1,954; Zn 9,511; Fe 53,407; K 127,583; Mg 585,204; Na 1053,624; Ba 0,216; B 179,676; Bi 0,048; Hg 0,1528.

4.5.4 Eksperyment sorpcji przeprowadzony metodą statyczną

Eksperyment sorpcji jonów rtęci metodą statyczną przeprowadzono w temperaturze pokojowej (25 °C ± 2 °C) na modelowych roztworach azotanu rtęci (II) o określonym stężeniu, których objętość wynosiła 70 cm³. Do zlewek z przygotowanym roztworem adsorbentu dodano odważoną ilość sorbentu (uprzednio otrzymanego zeolitu X oraz A charakteryzującego się najlepiej wykształconą strukturą). Zlewkę z mieszaniną umieszczono na mieszadle magnetycznym, a następnie mieszano przez określony czas ze stałą szybkością wynoszącą 220 rpm. Po zakończeniu sorpcji zawiesinę przesączono w celu oddzielenia fazy ciekłej od stałej. Końcowe stężenie rtęci w roztworze oznaczono na aparacie DMA-80.

Eksperyment został prowadzony tak, aby zbadać wpływ następujących parametrów: pH, czasu kontaktu, ilość adsorbentu i stężenia początkowego adsorbentu na efektywność usuwania Hg²⁺ z roztworów monokationowych. Ogólny schemat przeprowadzenia procesu sorpcji metodą statyczną uwzględniający poszczególne kroki (badane czynniki) wraz z warunkami prowadzenia procesu został przedstawiony poniżej (rys. 16).



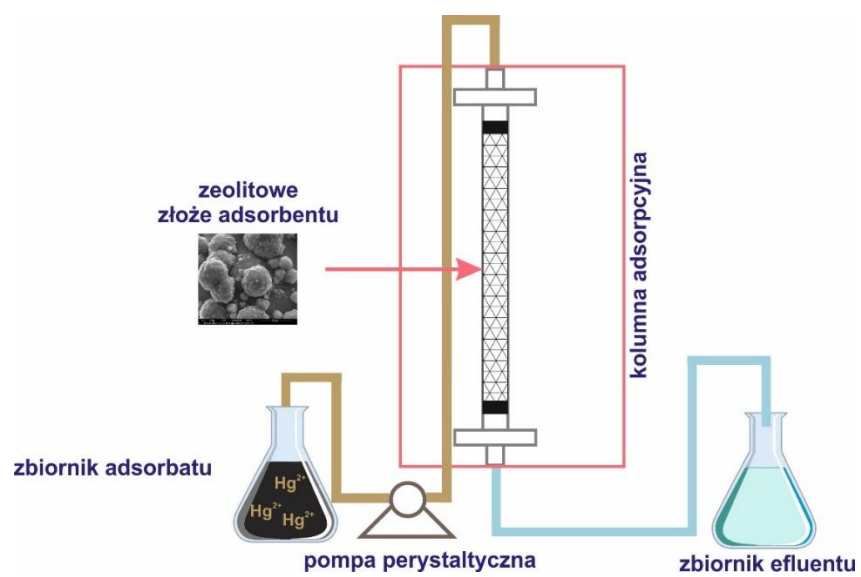
Rysunek 16. Schemat przeprowadzenia eksperymentu sorpcji metodą statyczną z uwzględnieniem poszczególnych czynników wpływających na proces wraz z warunkami procesu

4.5.5 Eksperyment sorpcji przeprowadzony metodą dynamiczną

Eksperyment sorpcji rtęci z wykorzystaniem metody dynamicznej został przeprowadzony w celu oceny efektywności usuwania rtęci z roztworów modelowych i ścieków rzeczywistych z IMOS przy przepływie przez warstwę uprzednio otrzymanego sorbentu zeolitowego typu X i A. Układ kolumnowy w przeciwieństwie do metody statycznej umożliwia obserwację procesu usuwania metali ciężkich w zbliżonych do rzeczywistych warunkach oczyszczania ścieków.

W doświadczeniu wykorzystano kolumnę szklaną o średnicy wewnętrznej 20 mm i długości 350 mm. Wylot kolumny zabezpieczono warstwą wełny mineralnej LECO, a następnie wypełniono kolumnę dokładnie odważoną ilością zeolitu. Ze względu na utrudniony przepływ cieczy przez złożę zeolitowe zastosowano dodatek piasku kwarcowego.

Przez kolumnę sorpcyjną wypełnioną sorbentem przepuszczano zarówno roztwory modelowe monokationowe, jak i ściek rzeczywisty z IMOS stosując stały przepływ objętościowy ($0,1 \text{ cm}^3/\text{min}$), który uzyskano za pomocą pompy perystaltycznej. Efluent pobierano porcjami o stałej objętości 5 cm^3 , a następnie oznaczano stężenie rtęci na aparacie DMA-80. Proces sorpcji prowadzono w temperaturze pokojowej ($25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Poglądowy rysunek stanowiska badawczego przedstawiono poniżej (rys. 17).



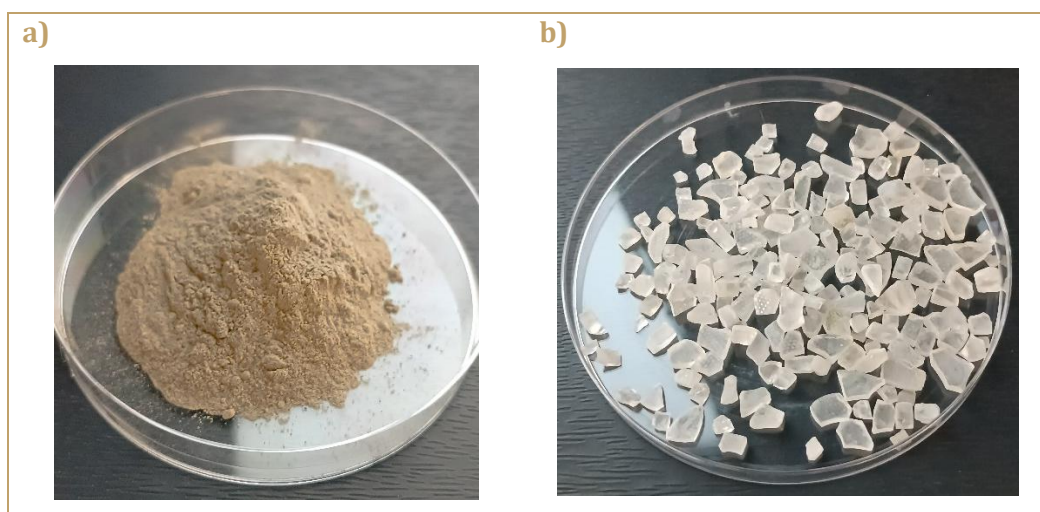
Rysunek 17. Ogólny schemat autorskiego stanowiska badawczego eksperymentu sorpcji rtęci metodą dynamiczną

5. WYNIKI I DYSKUSJA

5.1 Charakterystyka substratów (popiołu lotnego oraz frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego) wykorzystanych w syntezach hydrotermicznych

Głównym surowcem wykorzystanym do syntezy zeolitów typu X był popiół lotny otrzymany jako produkt uboczny spalania węgla kamiennego metodą konwencjonalną w kotle pyłowym. Materiał ten stanowił źródło krzemu (Si^{4+}) oraz glinu (Al^{3+}) – niezbędnych składników do stworzenia struktury sieci krystalicznej zeolitów. Popiół lotny oznaczono symbolem CFA, a jego obraz makroskopowy przedstawiono na rysunku 18 a).

W celu uzyskania zeolitu typu A użyto frakcji o wysokiej zawartości krzemu, wydzielonej z termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego (rys. 18 b)). Składnik ten oznaczono symbolem P2.



Rysunek 18. Zdjęcia makroskopowe surowców użytych do syntez zeolitów a) popiół lotny – CFA oraz b) frakcja o wysokiej zawartości krzemu otrzymana z termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego – P2

5.1.1 Popiół lotny

Analiza chemiczna

Charakterystyka chemiczna popiołu wykazała (tabela 21), że suma głównych składników tj. SiO_2 , Al_2O_3 oraz Fe_2O_3 przekroczyła 70 %, co pozawala zaklasyfikować badany popiół do klasy F według międzynarodowej klasyfikacji Amerykańskiego Towarzystwa Badań i Materiałów ASTM (ang. *The American Society for Testing and Materials*) (Blissett i Rowson, 2012). Według klasyfikacji chemicznej ustalonej przez Organizację Narodów Zjednoczonych popiół można zaklasyfikować do grupy II tj. popiołów glinokrzemianowych o stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2$, $\text{CaO} < 15\%$ i $\text{SO}_3 < 3\%$ oraz, biorąc pod uwagę reaktywność popiołu z uwagi na zawartość CaO, jako popiół nieaktywny lub bardzo słabo aktywny (zawartość CaO poniżej 3,5 %).

Tabela 21. Analiza składu chemicznego popiołu lotnego w przeliczeniu na tlenki

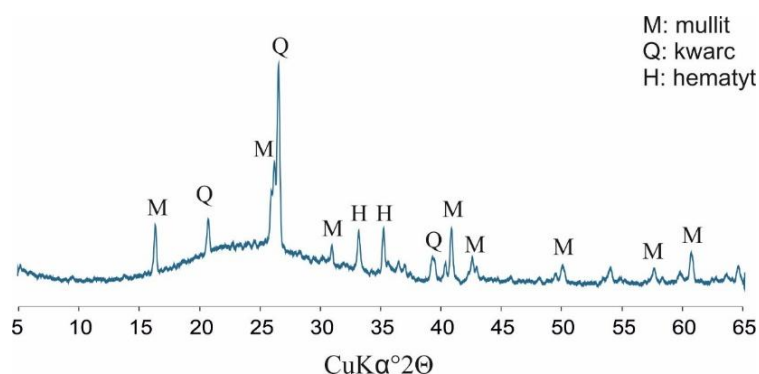
Tlenek	Zawartość [% mas.]
MgO	1,86
Al ₂ O ₃	24,46
SiO ₂	56,06
P ₂ O ₅	0,56
SO ₃	0,48
K ₂ O	4,34
CaO	3,03
TiO ₂	1,48
Cr ₂ O ₃	0,04
MnO	0,08
Fe ₂ O ₃	7,08
Co ₃ O ₄	0,05
NiO	0,02
CuO	0,02
ZnO	0,03
Rb ₂ O	0,03
SrO	0,09
ZrO ₂	0,04
Ag ₂ O	0,11
BaO	0,14
PbO	0,02

Analiza mineralogiczna

a) Analiza XRD

Analiza składu fazowego XRD (rys. 19) wykazała, że głównym składnikiem mineralnym popiołu lotnego użytego do syntez jest szkliwo glinokrzemianowe. Świadczy o tym między innymi podniesione tło na dyfraktogramie w zakresie 15 – 30° 2 theta. Jego obecność potwierdzono dodatkowo na obrazie mikroskopowym SEM. Ponadto, na podstawie

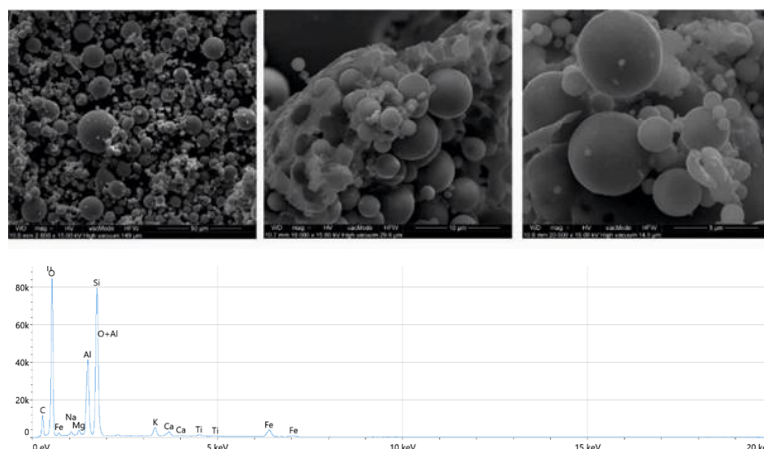
charakterystycznych odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} (Å) zidentyfikowano również obecność mullitu (d_{hkl} 3,39; 5,38; 2,29; 2,69), kwarcu (d_{hkl} 3,34; 2,28) oraz hematytu (d_{hkl} 2,70; 2,52).



Rysunek 19. Dyfraktogram rentgenowski popiołu lotnego wykorzystanego do syntez zeolitów

b) Analiza SEM-EDS

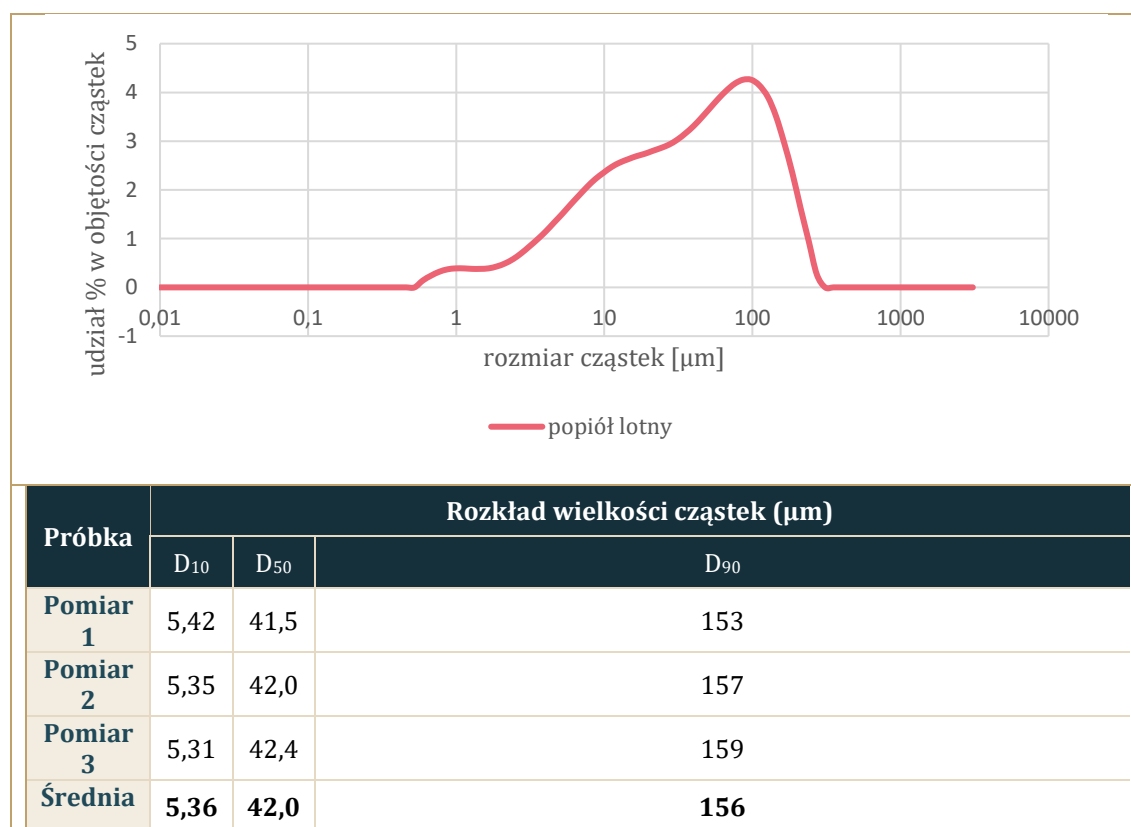
Obserwacje mikroskopowe SEM morfologii ziaren (rys. 20) wykazały, iż w badanym materiale dominowały kuliste formy szkliste. Wśród nich zaobserwowano cenosfery (puste wewnątrz) oraz pleosfery (wypełnione drobnymi sferami szkliwa, kwarcu, mullitu czy tlenkami metali). Rozmiar ziaren waha się w granicach od 1 do 30 μm . Wynik analizy EDS potwierdza, że główne składniki popiołu lotnego stanowią krzem oraz glin. Zaobserwowano również widmo o wysokiej intensywności pochodzące od żelaza, a także podobnie jak w analizie XRF stwierdzono obecność wapnia, potasu oraz magnezu. Należy jednak zaznaczyć, że udział poszczególnych pierwiastków w popiele może się różnić ze względu na to, że analiza EDS jest metodą odnoszącą się tylko do wybranego punktu lub wyznaczonego obszaru, jednak nie odzwierciedla składu chemicznego całego materiału badawczego.



Rysunek 20. Mikrofotografie SEM z analizą EDS popiołu z węgla kamiennego wykorzystanego do syntez zeolitów

Analiza rozkładu wielkości cząstek

Wyniki pomiarów przeprowadzonych z wykorzystaniem laserowego analizatora wielkości cząstek przedstawiono na rysunku 21. Rozkład wielkości cząstek dla popiołu lotnego jest niejednorodny, mieszczący się w zakresie od około 0,5 do 400 μm . Maksimum rozkładu zanotowano dla frakcji o średnicy wynoszącej około 100 μm . Połowę całkowitej objętości cząstek stanowi frakcja drobna o średnicy 42 μm (D50). Rozbieżność między maksymalnym udziałem % w objętości cząstek, a medianą rozkładu potwierdza jego asymetryczny charakter.



Rysunek 21. Rozkład wielkości cząstek dla próbki popiołu lotnego

5.1.2 Termolitycznie przetworzony panel fotowoltaiczny

Analiza chemiczna

Skład chemiczny frakcji wydzielonej z termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego został przedstawiony w tabeli 22. Głównym składnikiem substratu użytego do syntezy zeolitu typu A jest SiO_2 stanowiący aż 72,64 % mas. próbki. Istotny udział w składzie chemicznym stanowiły również tlenek wapnia (13,82 % mas.) oraz tlenek sodu (8,22 % mas.). Przedstawiony skład chemiczny jest typowy dla szkła sodowo-

wapniowego stosowanego do produkcji paneli fotowoltaicznych i zbliżony jest do składu opisanego przez Lina i in. (2015).

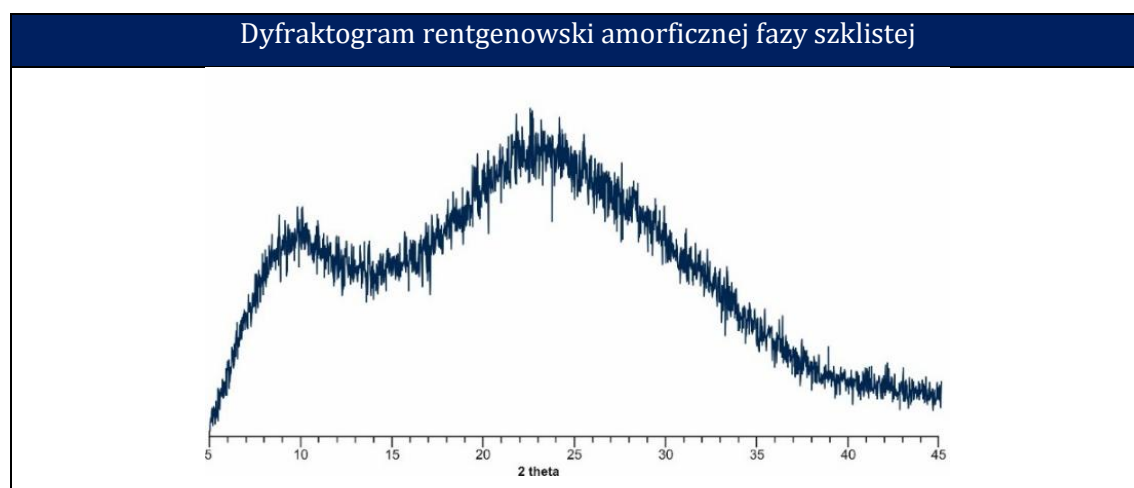
Tabela 22. Analiza składu chemicznego frakcji wyodrębnionej z termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego w przeliczeniu na tlenki

Tlenek	Zawartość [% mas.]
MgO	2,37
Al ₂ O ₃	1,52
SiO ₂	72,64
Na ₂ O	8,22
CaO	13,82
TiO ₂	0,78
NiO	0,65

Analiza mineralogiczna

a) Analiza XRD

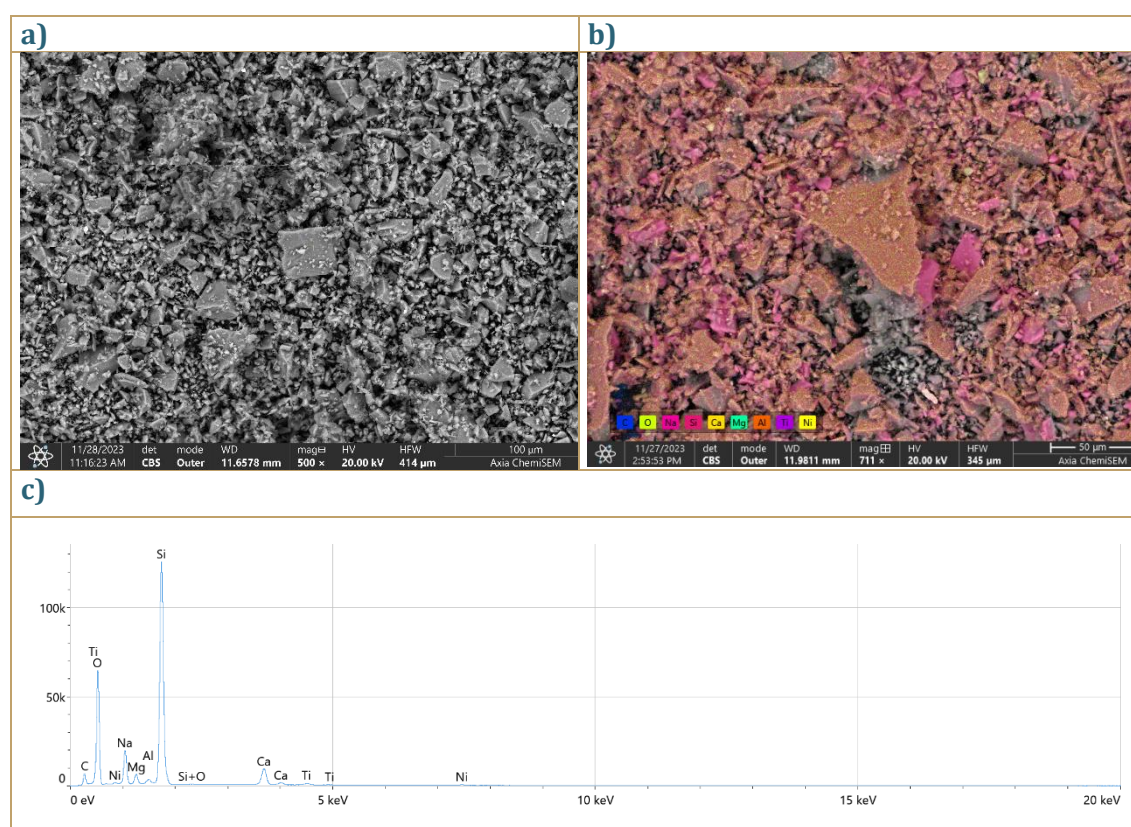
Dyfraktogram rentgenowski składu fazowego prezentowany na rysunku 22 przedstawia typową strukturę amorficzną, która jest charakterystyczna dla materiałów szklistych, w których nie nastąpił proces dewitryfikacji. Podobnie jak w pracy Rodrigueza i in. (2023) zaobserwowano obecność szerokiego, rozmytego pasma o niskiej intensywności w zakresie 15 – 35 °2θ.



Rysunek 22. Dyfraktogram rentgenowski frakcji szkła wydzielonej z termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego

b) Analiza SEM-EDS

Mikrofotografia SEM (rys. 23 a) przedstawia rozdrobnioną frakcję termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego. Nieregularne cząstki różnych rozmiarów o ostrych krawędziach świadczyły o mechanicznym rozdrabnianiu materiału. Ponadto, nieregularna powierzchnia bez widocznych struktur krystalicznych wskazała amorficzny charakter materiału. Mapa rozkładu pierwiastków (rys. 23 b) potwierdziła uprzednio przeprowadzoną analizę składu chemicznego, w której wskazano tlenek krzemu (II) jako główny składnik surowca do syntezy zeolitu typu A, o czym świadczy widmo składu chemicznego (rys. 23 c).

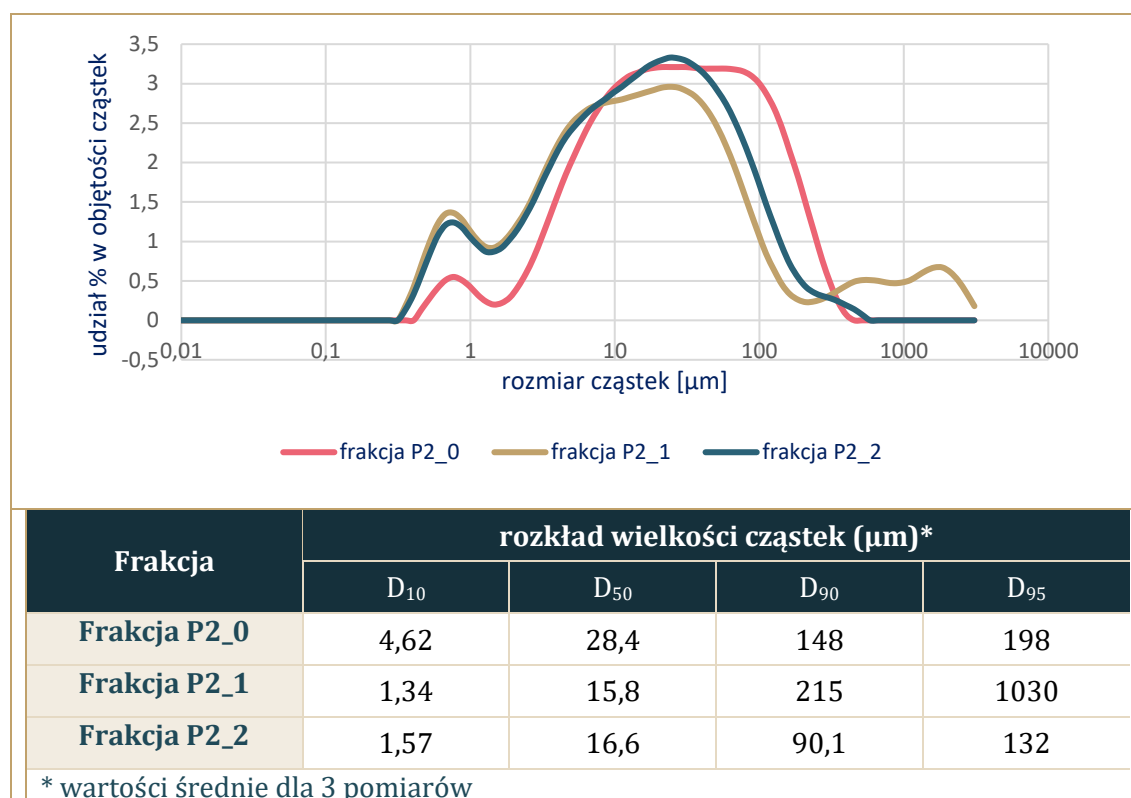


Rysunek 23. Mikrofotografia SEM (a), mapa rozkładu pierwiastków (b) oraz widmo składu chemicznego (c) frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego

Analiza rozkładu wielkości cząstek

Na rysunku 24 przedstawiono trzy frakcje głównego substratu użytego do syntezy zeolitu A. Frakcja oznaczona symbolem P2_0 stanowiła wyjściowy materiał. Próbkę oznaczoną jako frakcja P2_1 oraz P2_2 otrzymano przez zmielenie w młynie kulowym 50 g P2_0 w warunkach odpowiednio: 5 min dla frakcji P2_1 oraz 10 min dla frakcji P2_2 (przy jednakowej prędkości wynoszącej 450 rpm). Frakcja P2_0 charakteryzuje się szerokim rozkładem wielkości cząstek w zakresie od 0,8 do 1000 μm. W miarę postępującego procesu mielenia zaobserwowano przesunięcie krzywej w kierunku mniejszych cząstek zarówno

w przypadku frakcji P2_1 jak i P2_2. Otrzymane wyniki świadczą o tym, że wydłużenie czasu mielenia materiału skutecznie zmniejszyło rozmiar cząstek. Zaobserwowano jednak występowanie wyraźnych pików w zakresie powyżej 1000 μm (frakcja P2_1), co mogło być skutkiem aglomeracji mniejszych cząstek w większe struktury lub tego, że proces mielenia mógł przebiegać nierównomiernie dla wszystkich cząstek.



Rysunek 24. Rozkład wielkości cząstek dla frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego – głównego substratu syntezy zeolitu A

5.2 Charakterystyka sorbentu otrzymanego z popiołu lotnego - zeolitu typu X

Wyboru reprezentatywnej próbki do szczegółowej analizy oraz przeprowadzenia testów sorpcji wykonano postępując według następujących kroków:

- przeprowadzono szereg syntez według schematu opisanego w rozdziale 4.1,
- dokonano analizy wpływu czynników na stopień krystaliczności materiału, na podstawie której określono optymalne warunki syntezy zeolitu X z popiołu lotnego,
- dokonano charakterystyki morfologicznej, strukturalnej, teksturalnej i fizykochemicznej zeolitu charakteryzującego się najlepiej wykształconą strukturą.

Analiza mineralogiczna zeolitu typu X

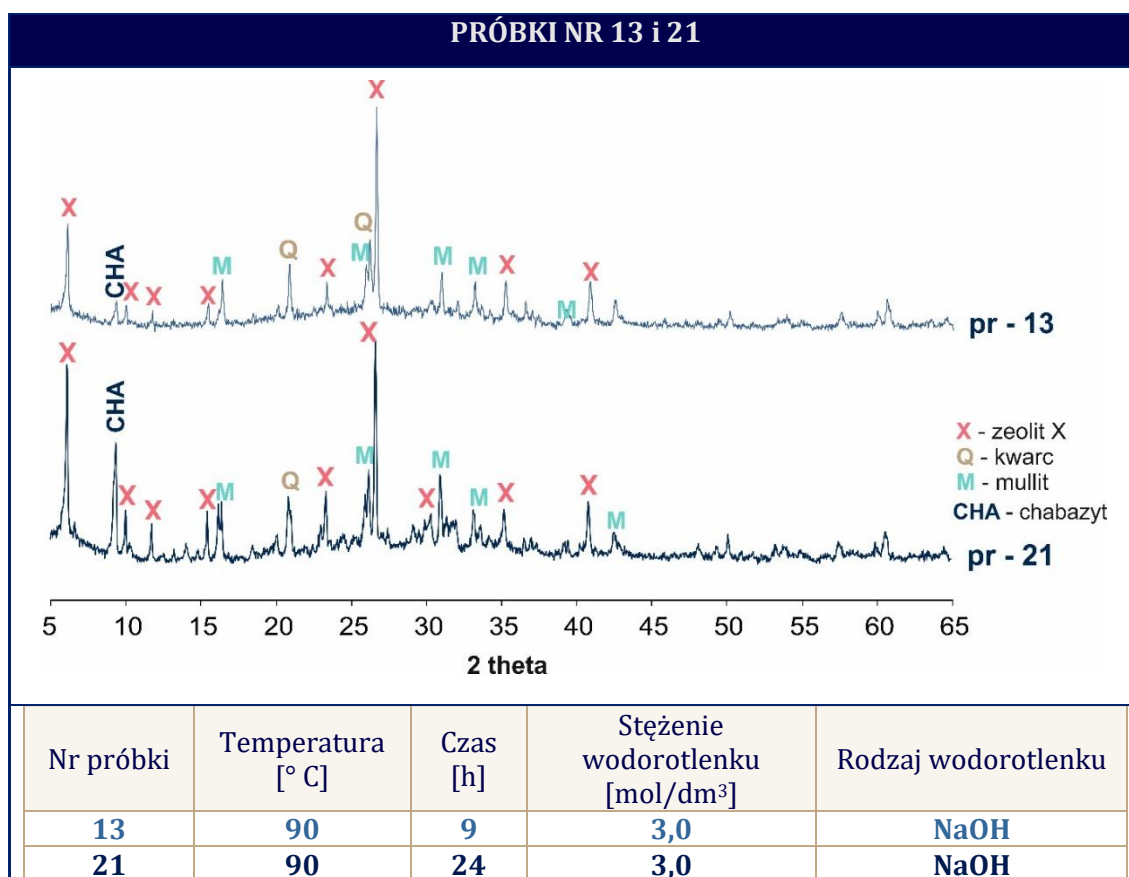
Analizę wpływu warunków syntezy na stopień krystaliczności zeolitu X przeprowadzono w oparciu o wyniki dyfrakcji promieni rentgenowskich uzyskanych dla poszczególnych materiałów. Poniżej przedstawiono zestawienie kluczowych wyników, istotnych dla oceny wpływu parametrów syntezy na stopień krystaliczności sorbentu.

a) Analiza XRD

Dyfraktogramy rentgenowskie składu fazowego wszystkich zeolitów otrzymanych w wyniku reakcji hydrotermicznej popiołu lotnego z wodorotlenkiem sodu lub potasu w zakresie temperatur 90 – 110 °C i czasie 9 – 24 h przedstawiono w załączniku A niniejszej pracy. W analizowanych próbkach wyodrębniono 11 faz krystalicznych zidentyfikowanych na podstawie charakterystycznych odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} (Å) tj. zeolit X (d_{hkl} 14,421; 8,828; 7,530; 5,734; 3,440; 2,548), mullit (d_{hkl} 5,462; 3,452; 2,895), kwarc (d_{hkl} 4,292; 3,421), hematyt (d_{hkl} 2,6931), Na-P1 (d_{hkl} 7,203; 5,066; 4,137; 3,199; 2,699), sodalit (d_{hkl} 2,5386), chabazyt (d_{hkl} 2,951; 2,71) oraz zeolit A (d_{hkl} 12,169).

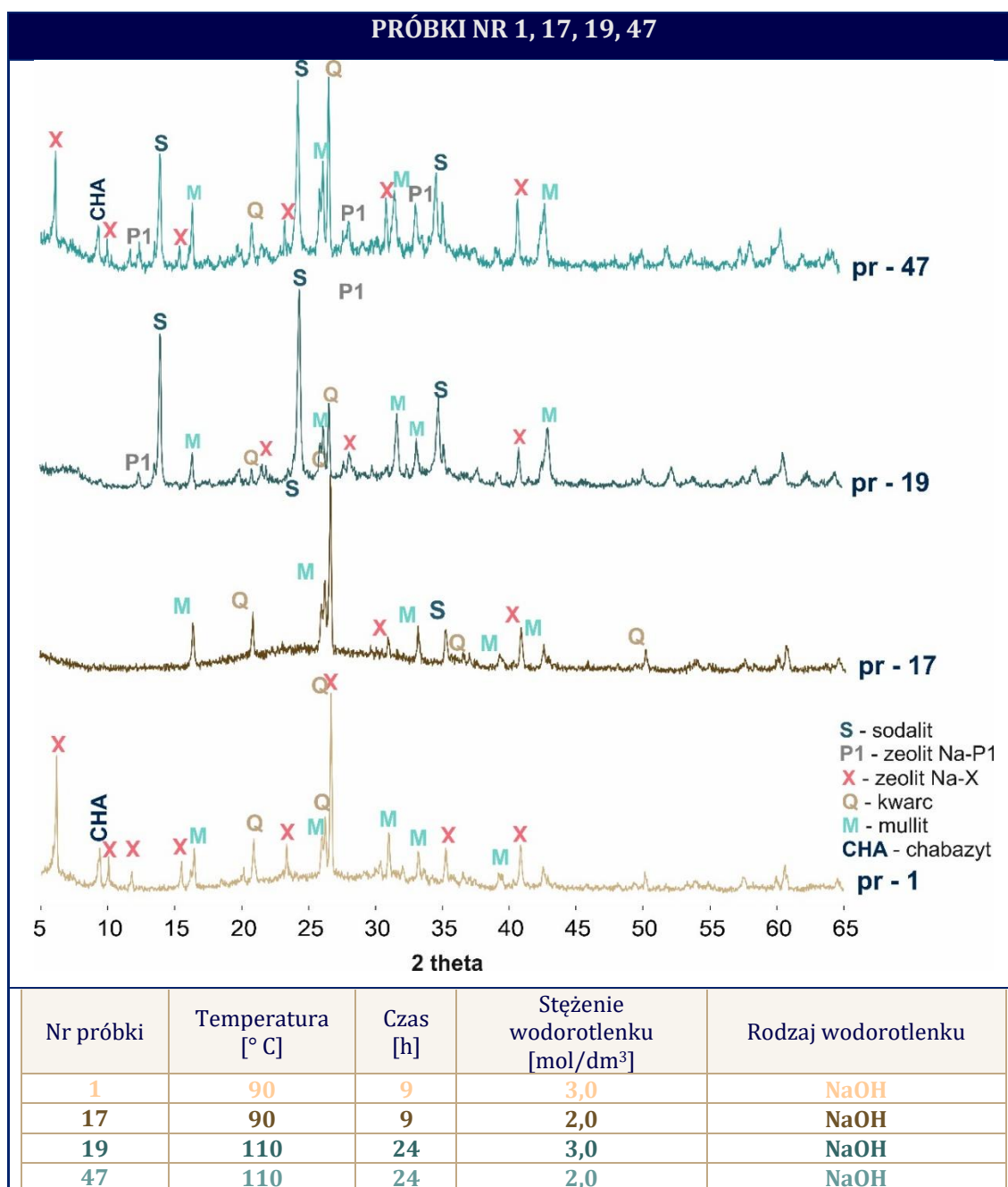
Na podstawie danych zgromadzonych dzięki analizie XRD można wnioskować, że zmiana warunków temperatury oraz czasu syntezy, a także rodzaj zastosowanego wodorotlenku silnie wpływają na występowanie i intensywność pików dyfrakcyjnych, czyli skład mineralny próbek. Zastosowanie różnych wodorotlenków (NaOH lub KOH) jako roztworów alkalicznych spowodowało największe różnice w składzie fazowym próbek.

Najwyższy stopień uporządkowania struktury zaobserwowano dla próbek otrzymanych w warunkach syntezy przeprowadzonych w temperaturze 90 °C przez 24 h przy stężeniu wodorotlenku sodu wynoszącym 3 mole/dm³. Skrócenie czasu syntezy do 9 h spowodowało nieznaczny spadek intensywności pików charakterystycznych dla zeolitu X (rys. 25).



Rysunek 25. Dyfraktogramy rentgenowskie zeolitów X (próbki nr 13 i 21) uzyskanych w syntezie hydrotermicznej

Zaobserwowano, że zarówno w przypadku próbek otrzymanych w 90 oraz 110 °C zmiana stężenia wodorotlenku z 3 do 2 moli/dm³ przy tym samym czasie syntezy spowodowała wyraźne pogorszenie krystaliczności zeolitu X (rys. 26).

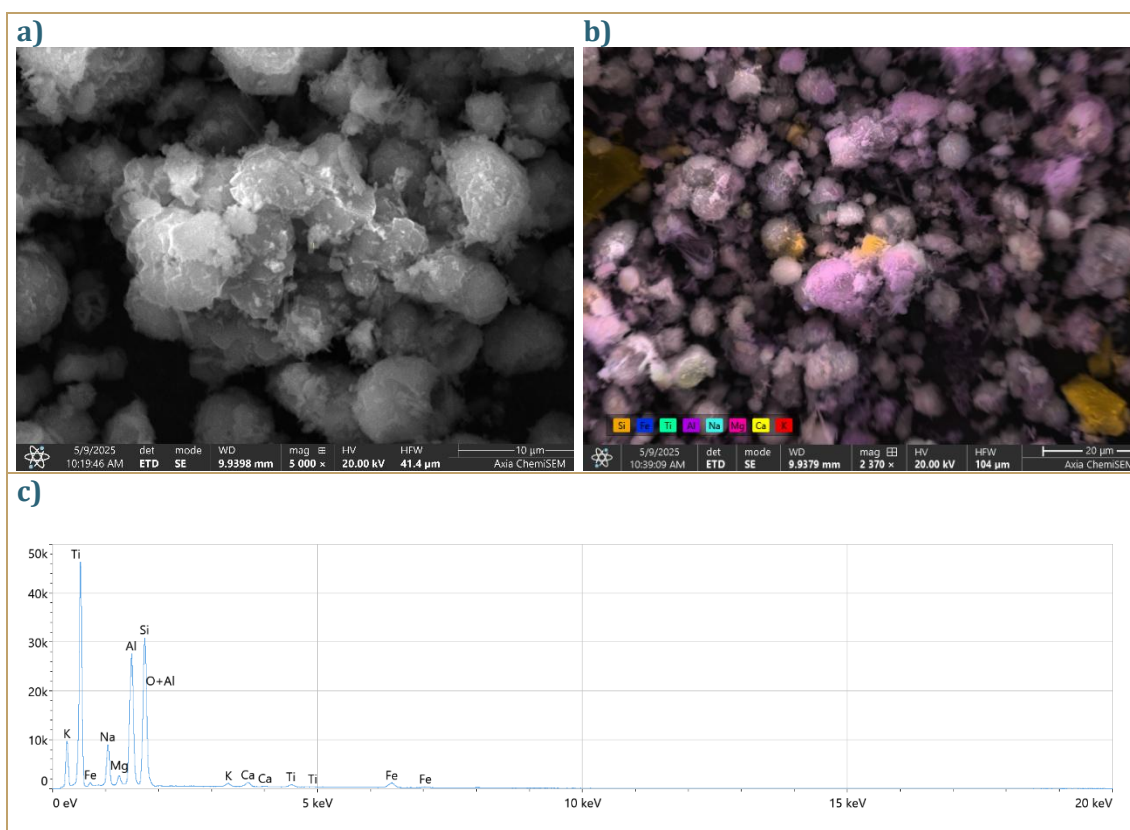


Rysunek 26. Dyfraktogramy rentgenowskie zeolitów X (próbki nr 1, 17 19, 47) uzyskanych w syntezie hydrotermicznej

Obecność fazy zeolitu Na-P1 zaobserwowano jedynie w przypadku próbek uzyskanych z wodorotlenkiem sodu w wyższej temperaturze tj. 110 °C. Analiza dyfraktogramów w przypadku próbek z zastosowaniem wodorotlenku potasu (przedstawionych w załączniku A do niniejszej pracy) nie wykazała obecności zeolitu X, a w składzie fazowym dominującymi strukturami były kwarc i mullit.

b) Analiza SEM-EDS

Na podstawie analizy SEM-EDS (rys. 27 a) możliwe było potwierdzenie uzyskanej struktury zeolitu, jak również weryfikacja składu chemicznego określonego uprzednio metodą XRF. W przypadku zeolitu z popiołu lotnego uzyskano regularne formy oktaedryczne charakterystyczne dla zeolitów typu X. Średnica kryształów mieściła się w zakresie 6 – 8 μm . Wykorzystanie dodatkowej funkcji mapowania składu pierwiastkowego próbki (rys. 27 b) pozwoliło dokonać oceny obecności i rozmieszczenia konkretnych pierwiastków w zeolicie. Głównymi zidentyfikowanymi składnikami szkieletu zeolitu były krzem i glin, natomiast występowanie sodu, wapnia, potasu czy magnezu związane było z kationami, które kompensowały ujemne ładunki struktury. Dodatkowo, obecne w widmie EDS (rys. 27 c) pierwiastki takie jak żelazo oraz tytan świadczą o występowaniu domieszek w postaci zanieczyszczeń, które obecne były w surowcu tj. popiele lotnym.



Rysunek 27. Morfologia kryształów zeolitu typu X (a), mapa rozkładu pierwiastków (b) oraz widmo składu chemicznego (c)

Analiza chemiczna zeolitu typu X

Analiza chemiczna zeolitu typu X (tabela 23) przeprowadzona metodą XRF wykazała największy udział procentowy dla tlenku krzemu (55,20 % mas.) oraz tlenku glinu (28,56 % mas.). Stosunek masowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w otrzymanym zeolicie wynosił 1,66 i mieścił

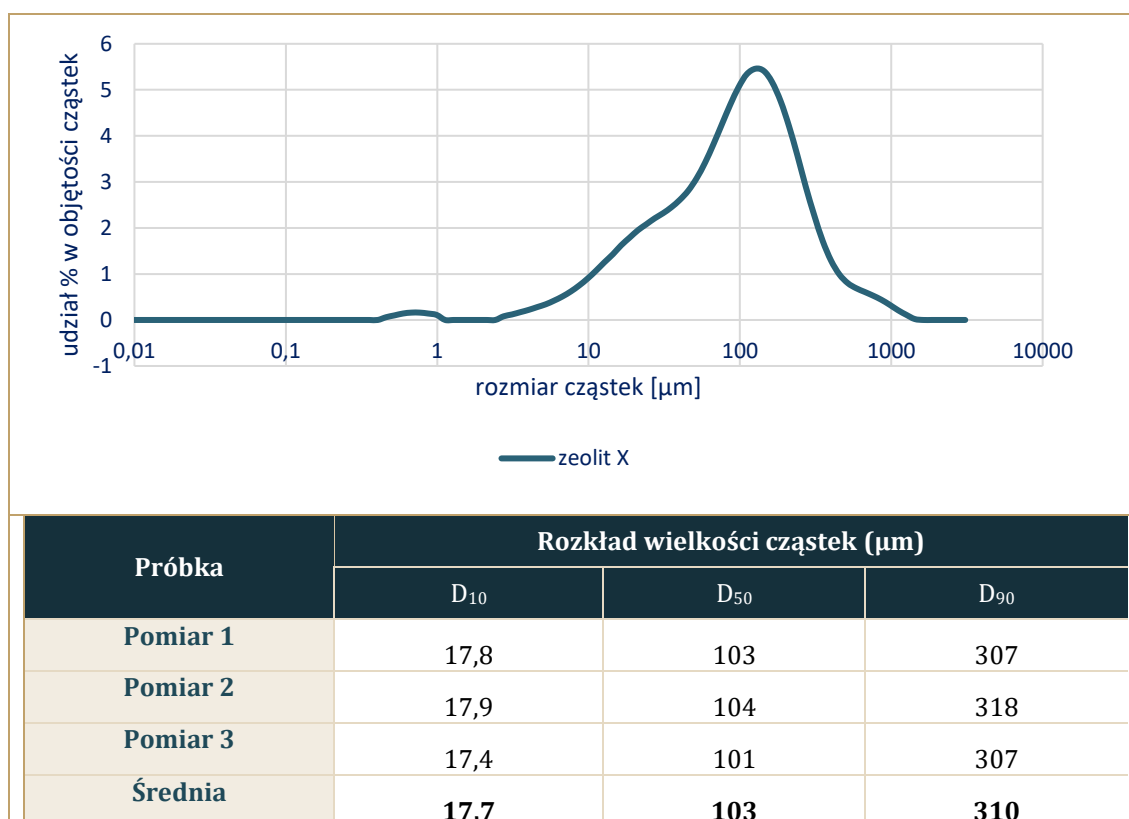
się on w zakresie typowym dla zeolitu X. Wartość ta zbliżona jest do stosunku masowego $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ wysokiej czystości zeolitów X otrzymanych z popiołu lotnego, których wyniki opublikowano w pracy Maharoona i in. (2023). Obecność tlenku żelaza (III), jak również domieszek w postaci tlenku tytanu, magnezu, wapnia, czy potasu, związana jest z surowcem wyjściowym – popiołem lotnym z węgla kamiennego, z którego został otrzymany zeolit.

Tabela 23. Analiza składu chemicznego zeolitu X w przeliczeniu na tlenki

Tlenek	Zawartość (% mas.)
MgO	2,10
Al ₂ O ₃	29,56
SiO ₂	49,20
Na ₂ O	6,48
K ₂ O	2,24
CaO	3,64
TiO ₂	1,25
Fe ₂ O ₃	5,53

Analiza rozkładu wielkości cząstek zeolitu typu X

Wyniki analizy rozkładu wielkości cząstek dla próbki zeolitu otrzymanego z popiołu lotnego zostały przedstawiono na rysunku 28. Rozkład wielkości cząstek dla zeolitu X miał charakter niejednorodny, co wskazuje na obecność zarówno drobnych, jak i znacznie większych cząstek. Dominujący rozmiar cząstek mieścił się w przedziale od około 10 do ponad 1000 μm . Mediana rozkładu (D_{50}) wynosiła 103 μm , co oznacza, że 50 % objętości cząstek miał średnicę mniejszą od podanej wartości. Maksimum rozkładu przypadało na zakres około 100 μm zatem można wnioskować, że w próbce dominowały cząstki średniej wielkości.



Rysunek 28. Rozkład wielkości cząstek dla zeolitu X

Analiza teksturalna zeolitu typu X

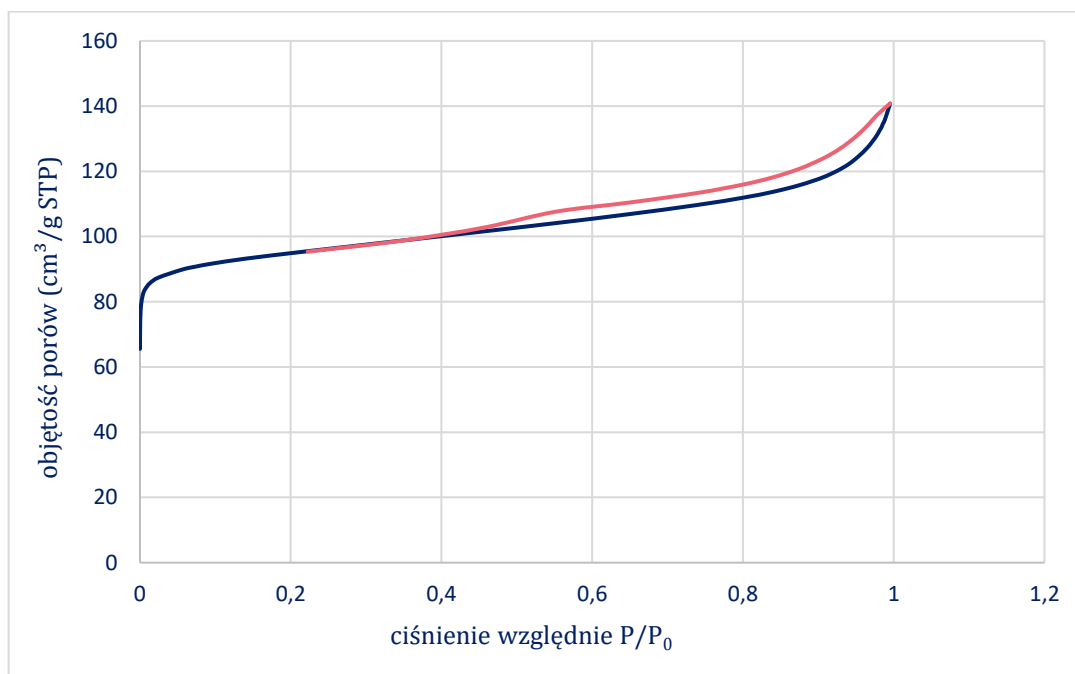
Przeprowadzona analiza teksturalna zeolitu X miała na celu określenie jednych z kluczowych pod względem właściwości sorpcyjnych parametrów takich jak: powierzchnia właściwa sorbentu, objętość porów oraz średnią średnicę (tabela 24). Powierzchnia właściwa zeolitu otrzymanego z popiołu lotnego wyniosła 297,98 m²/g, co jest wartością typową dla tego rodzaju zeolitu i zbliżoną do wyników otrzymanych w innych pracach np. Wdowin i in. (2014). Średnia średnica porów d_p wyniosła 2,78 nm, natomiast objętość 0,21 cm³/g.

Tabela 24. Parametry teksturalne zeolitu typu X

Parametr, (jednostka)	Wartość
Powierzchnia właściwa BET (m ² /g)	297,98
d_p (4V/A) (nm)	2,78
V_p (cm ³ /g)	0,21

Według klasyfikacji IUPAC (Pure Appl. Chem., 1976) kształt pętli histerezy otrzymany dla zeolitu X (rys. 29) wskazuje na typ IV związany z kondensacją kapilarną w mezoporach. Porównanie otrzymanego kształtu pętli histerezy z typami wzorcowymi zaproponowanymi

przez de Boera w 1958 roku (de Boer, 1958) wskazuje na typ E, natomiast według klasyfikacji IUPAC odpowiada typowi H2 (Pure Appl. Chem., 1976). Kształt porów obrazowo porównywany jest do „kałamarza” oraz sferycznych porów z otwartymi końcami i znacznymi przewężeniami wewnętrznymi (Sarbak, 2005).

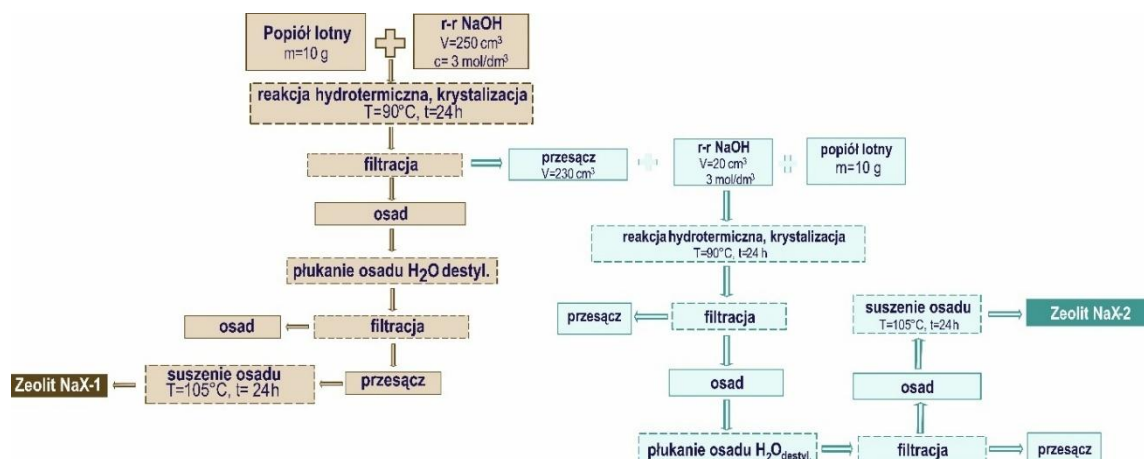


Rysunek 29. Izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 dla zeolitu X

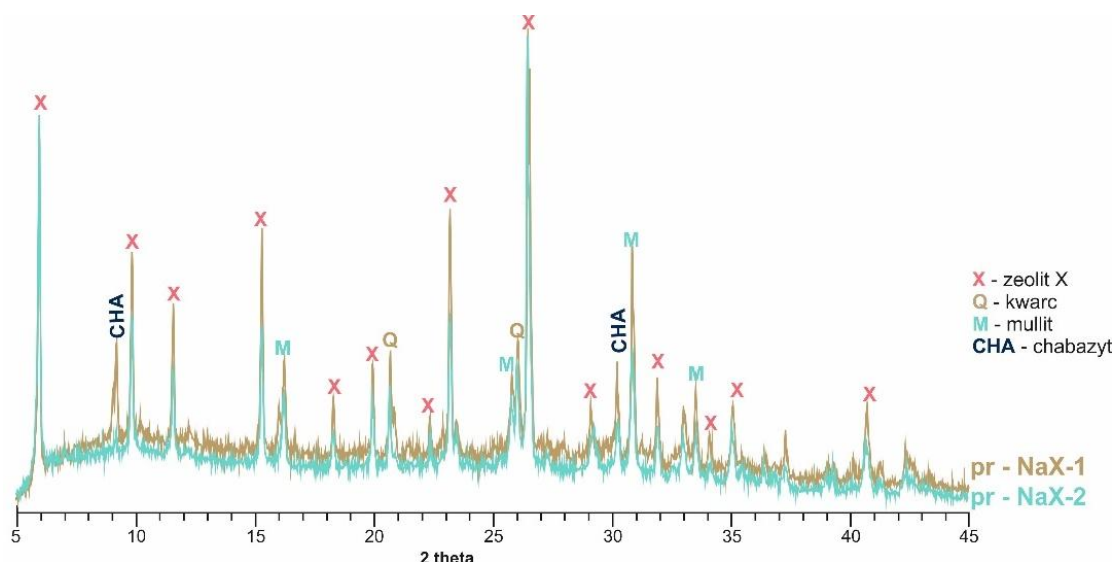
5.2.1 Synteza zeolitu X z cyklicznym zastosowaniem przesączu

W celu otrzymania zeolitu X w sposób możliwie jak najbardziej przyjazny środowisku przesącz będący ubocznym produktem reakcji hydrotermicznej, został wykorzystany jako substrat do syntezy kolejnego zeolitu (rys. 30). Takie podejście miało na celu ograniczenie zużycia odczynników chemicznych oraz zmniejszenie generowania ścieków, co znacząco wpłynęło na zrównoważony charakter procesu.

Rysunek 31 przedstawia dyfraktogramy próbek otrzymanych materiałów, tj. zeolitu NaX-1 uzyskanego z popiołu lotnego i czystego wodorotlenku sodu oraz NaX-2 uzyskanego z popiołu lotnego i przesączu po syntezie zeolitu NaX-1. Analiza otrzymanych zeolitów wykazała podobieństwa w strukturze krystalicznej oraz właściwościach fizykochemicznych, co potwierdza słuszność zaproponowanego rozwiązania.



Rysunek 30. Schemat blokowy syntezy zeolitów NaX-1 oraz NaX-2 z wykorzystaniem przesączu



Rysunek 31. Dyfraktogramy rentgenowskie porównujące skład fazowy zeolitów NaX-1 oraz NaX-2

Z badań rentgenograficznych wynika, że zarówno zeolit Na-X uzyskany z wykorzystaniem czystego wodorotlenku sodu jak i zeolit, w którym użyto przesącz posiadają zbliżony skład fazowy. Dominującą fazą w obu próbkach stanowi zeolit Na-X, który został oznaczony na podstawie charakterystycznych dla niego odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} (Å) 14,761; 8,954; 7,629; 5,776; 4,840; 4,446; 3,966; 3,364; 3,049; 2,798; 2,557; 2,217. Ponadto, oprócz fazy zeolitowej w składzie mineralnym zaobserwowano występowanie kwarcu (d_{hkl} (Å) 4,292; 3,421) oraz nieprzereagowanego szkliwa glinokrzemianowego – mullitu (d_{hkl} (Å) 5,462; 3,452; 2,895). Różnicę w składzie mineralnym stanowi obecność chabazytu (d_{hkl} (Å) 2,951; 2,71), który w przypadku zeolitu NaX-1 przy wartości d_{hkl} wynoszącej

9,744 Å posiada pik o wyższej intensywności w porównaniu do NaX-2. Na podstawie porównań intensywności pików oszacowano, że zawartość fazy zeolitu w próbce NaX-2 wynosi około 90,12 % względem próbki NaX – 1, dla której założono pełną zawartość tej fazy i wykorzystano ją jako wzorzec odniesienia.

Przyczyną pojawienia się domieszek chabazytu w zeolicie NaX-1 może być fakt występowania wyższego stężenia wodorotlenku sodu, a co z tym związane większej dostępności jonów Si^{4+} oraz Al^{3+} w roztworze w porównaniu do otrzymanego z niego przesączu.

5.3 Charakterystyka sorbentu otrzymanego z termolitycznie przetworzonego panelu PV – zeolitu typu A

Analiza mineralogiczna zeolitu typu A

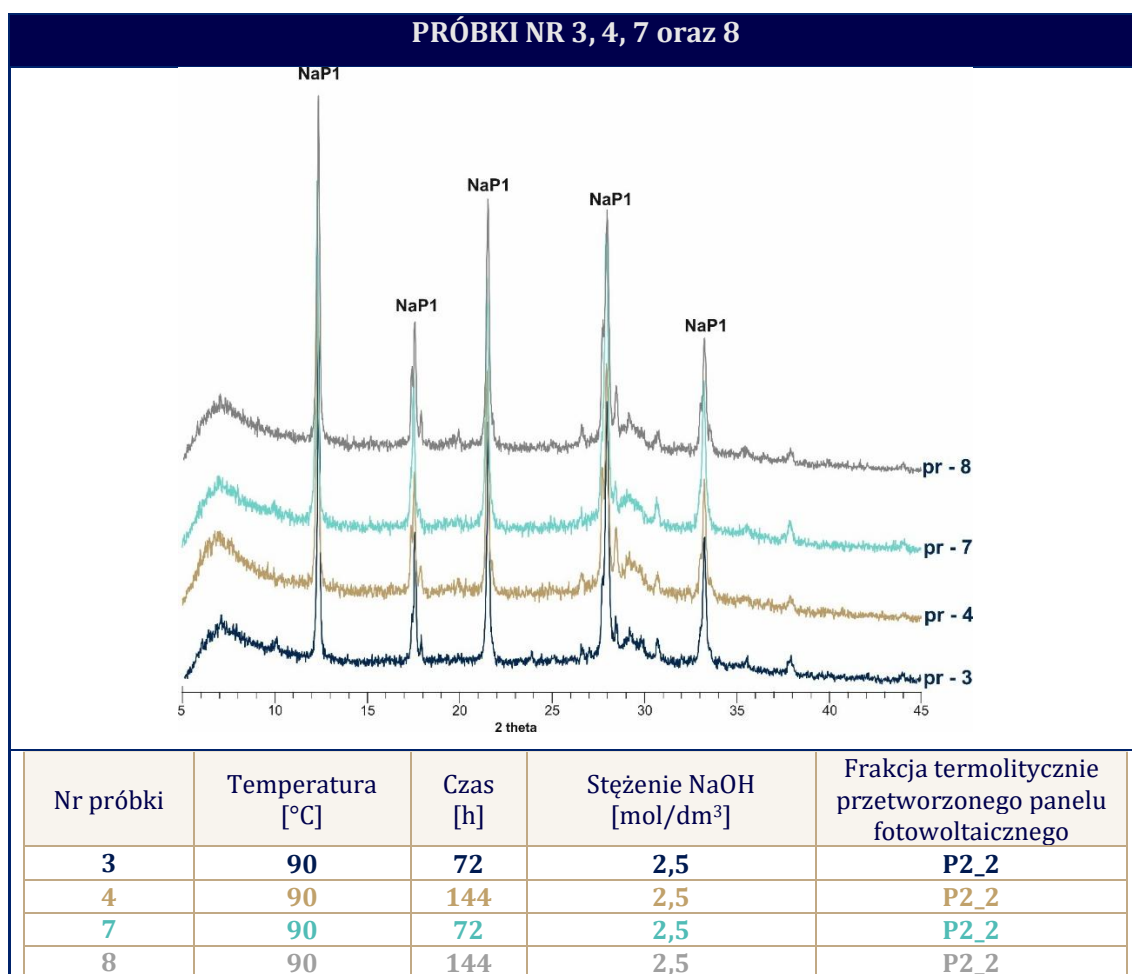
Analogicznie jak w przypadku zeolitu typu FAU również w przypadku zeolitu A podstawę oceny wpływu warunków syntezy na krystaliczność materiału stanowiły wyniki analizy dyfrakcji promieni rentgenowskich. Wyniki dla poszczególnych materiałów otrzymanych w warunkach syntezy przebiegającej zgodnie z tabelą 20 w rozdziale 4.2 zestawiono w załączniku A. W poniższym rozdziale dokonano omówienia kluczowych różnic między otrzymanymi próbkami w celu określenia istotnych zależności pomiędzy wykształconymi fazami krystalicznymi, a warunkami syntezy.

a) Analiza XRD

W wyniku analizy otrzymanych dyfraktogramów rentgenowskich próbek otrzymanych w syntezie hydrotermicznej z udziałem produktu termolitycznie przetworzonego panelu PV jako podstawowego substratu, zidentyfikowano dwie główne fazy krystaliczne:

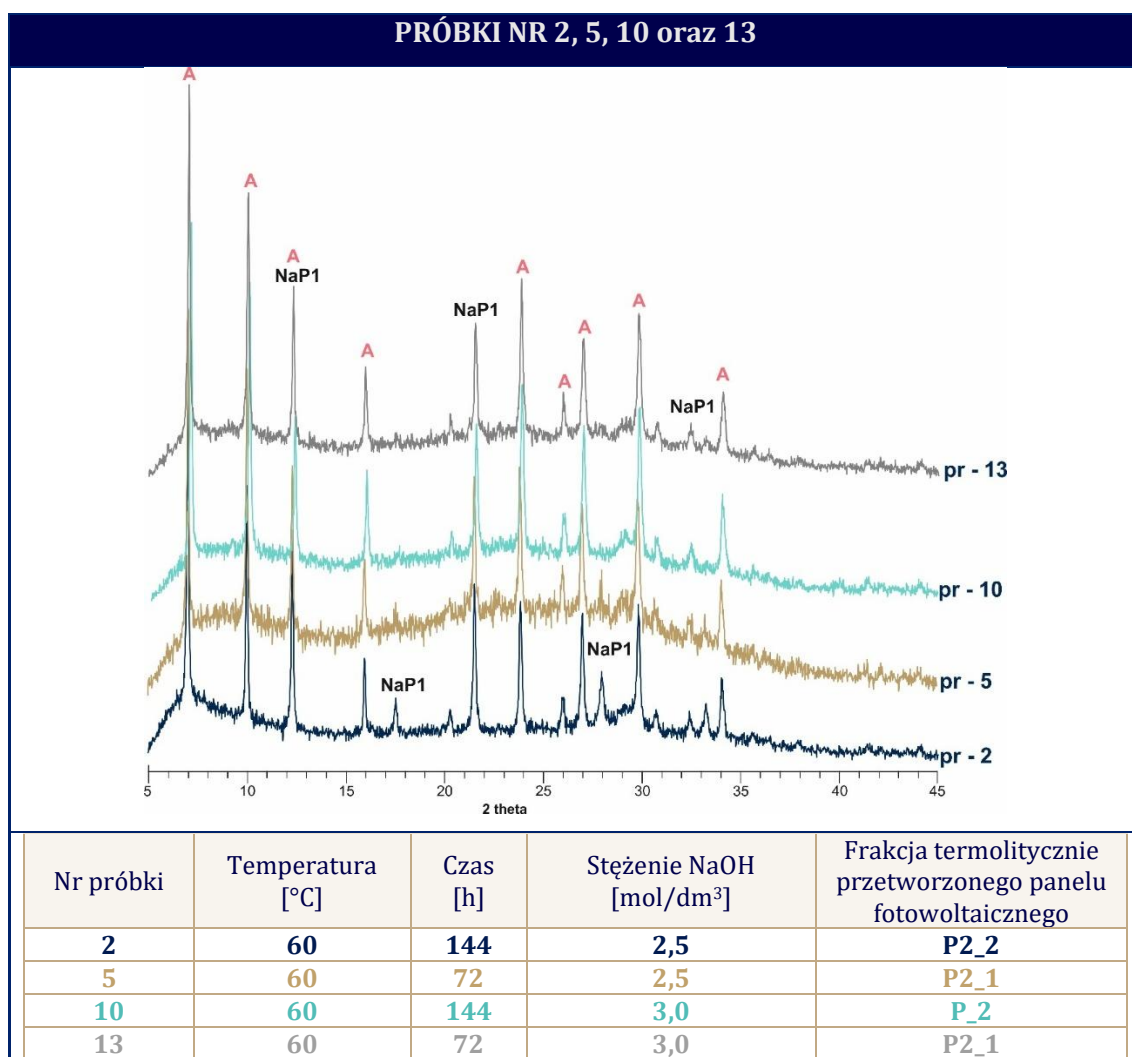
- zeolit A o wartościach d_{hkl} (Å) wynoszących 12,588; 8,832; 7,197; 5,560; 3,736; 3,310; 3,001,
- zeolit Na-P1 o wartościach d_{hkl} (Å) wynoszących: 7,203; 5,066; 4,137; 3,199; 2,699 oraz w niewielkim udziale:
 - zeolit Na-X o wartościach d_{hkl} (Å) wynoszących: 14,822; 8,87,
 - chabazyt o wartości d_{hkl} (Å) 9,613.

Otrzymane próbki wykazują wyraźny podział na trzy grupy, tj. materiał jednofazowy wykazujący wyłącznie fazę Na-P1, materiał z dominującą fazą zeolitu A oraz domieszkami zeolitu NaP1, a także materiał z dominującą fazą zeolitu A, domieszkami zeolitu Na-P1 oraz niską zawartością zeolitu Na-X. Zróżnicowanie składu fazowego sugeruje wpływ warunków syntezy hydrotermicznej na strukturę krystaliczną otrzymanych materiałów. Poniżej na rysunku 32 zestawiono dyfraktogramy zgodnie z otrzymanymi grupami wraz z warunkami syntezy, w której zostały otrzymane.



Rysunek 32. Dyfraktogramy rentgenowskie zeolitu Na-P1 wraz z warunkami syntezy hydrotermicznej

Jak wynika z rysunku 32 uzyskany materiał stanowi niemal w całości fazę zeolitową Na-P1. Porównując dyfraktogramy rentgenowskie w odniesieniu do warunków reakcji można stwierdzić, że ani wydłużenie czasu syntezy do 144 h, ani stopień zmielenia surowca wyjściowego (termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego) nie były kluczowymi czynnikami determinującymi powstanie fazy krystalicznej Na-P1. Informacja ta jest istotna w kontekście ewentualnej optymalizacji procesu syntezy tej struktury zeolitowej, ponieważ wskazuje na możliwość znaczącego (o połowę) skrócenia czasu reakcji bez negatywnego wpływu na formowanie się fazy krystalicznej Na-P1. Ponadto, skraca etap mielenia frakcji szkła w młynie kulowym, który jest czasochłonny i energochłonny oraz może prowadzić do dodatkowego zużycia aparatury. Skrócenie czasu syntezy oraz uproszczenie etapu przygotowania surowca czyni cały proces bardziej efektywnym i przyjaznym dla środowiska.



Rysunek 33. Dyfraktogramy rentgenowskie zeolitu A z domieszkami zeolitu Na-P1 wraz z warunkami syntezy hydrotermicznej

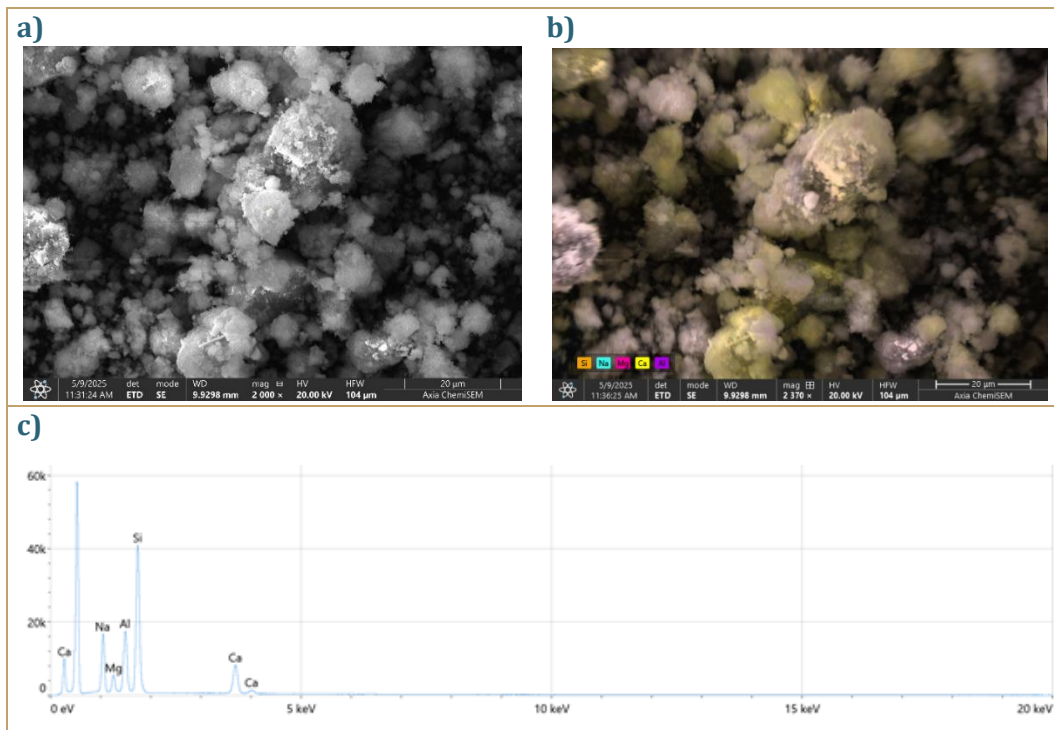
W przypadku zeolitu typu A (rys. 33) podobnie jak dla zeolitu typu Na-P1 stopień zmielenia surowca, jak również czas syntezy, nie były najważniejszymi czynnikami wpływającymi na kształtowanie się fazy zeolitu. Nieznaczną różnicę w intensywności pików można zauważyć porównując próbki o różnych stężeniach NaOH (np. próbki numer 2 i 10). W tym przypadku, wzrost stężenia z 2,5 do 3 mol/dm³ pozwolił uzyskać wyższą intensywność pików charakterystycznych dla zeolitu typu A, nie wpływając jednak na ogólny skład fazowy materiału.

Analizując dwie grupy otrzymanych zeolitów i porównując ze sobą dyfraktogramy przedstawione na rysunku 32 oraz rysunku 33 widoczne jest, że kluczowym czynnikiem wpływającym na przejście jednej fazy krystalicznej w drugą jest temperatura prowadzenia procesu. Niższa temperatura tj. 60 °C wyraźnie sprzyja powstawaniu zeolitu typu A, natomiast jej wzrost do 90 °C powoduje kształtowanie się zeolitu Na-P1. Można zatem

wnioskować, że wzrost temperatury prawdopodobnie prowadzi do rekrystalizacji zeolitu A w kierunku formowania zeolitu typu Na-P1. Jednoznaczne stwierdzenie przyczyny tego zjawiska wymaga wykonania dodatkowych analiz polegających między innymi na przeprowadzeniu syntez w zakresie 60 – 90 °C i analizie wzrostu udziału procentowego zeolitu Na-P1 przy jednoczesnym spadku udziału procentowego zeolitu A. Ponadto zasadne byłoby przeprowadzenie analizy stężenia Si i Al w roztworze podczas syntezy hydrotermicznej w równych odstępach temperatur w zakresie 60 – 90 °C.

b) Analiza SEM-EDS

Na mikroskopowym obrazie SEM (rys. 34 a) widoczne są liczne, stosunkowo jednorodne kryształy o kształcie zbliżonym do sześcianu (centralna część obrazu). Oprócz wykształconych kryształów widoczne są również kształty nieregularne i obszary niekryształiczne świadczące o występowaniu fazy amorficznej w badanym materiale. Średnica kryształów mieści się w zakresie 3 – 8 µm. Analiza EDS oraz mapa rozkładu pierwiastków (rys. 34 b, c) potwierdzają występowanie głównych pierwiastków tworzących szkielet zeolitowy takich jak Si, Al, Na. W porównaniu do zeolitu X otrzymanego z popiołu lotnego widoczna jest niższa zawartość pozostałych pierwiastków (takich jak Ca i Mg), co świadczy o wyższej jednorodności składu chemicznego surowca.



Rysunek 34. Morfologia kryształów zeolitu typu A (a) , mapa rozkładu pierwiastków (b) oraz widmo składu chemicznego (c)

Analiza chemiczna zeolitu typu A

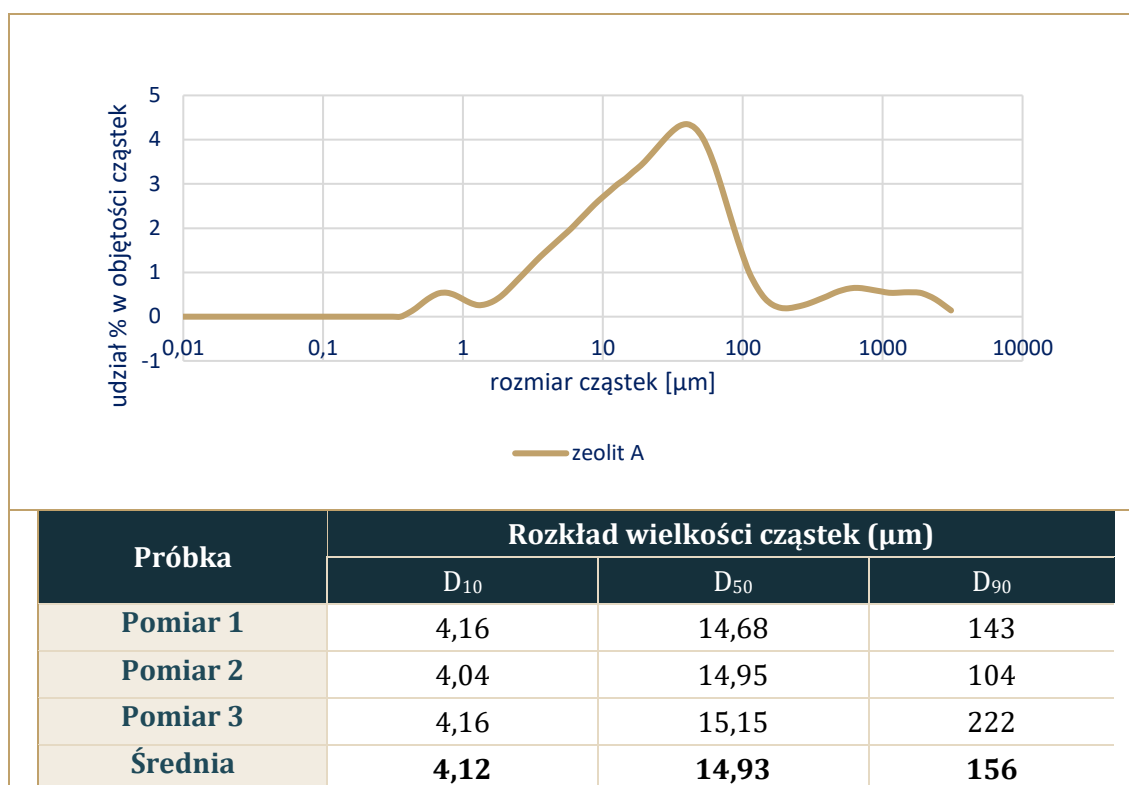
Analiza składu chemicznego zeolitu typu A (tabela 25) uzyskanego w wyniku reakcji hydrotermicznej wykazała, że głównym składnikiem jest krzemionka stanowiąca aż 67,62 % mas. Drugim pod względem udziału masowego składnikiem był tlenek wapnia (17,13 % mas.), którego wysoka zawartość związana była z surowcem, jaki został użyty do syntezy – frakcją wydzieloną z termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego. Obecność tego składnika wynika z faktu, iż tlenek wapnia jest stosowany jako dodatek do szkła w celu wzmocnienia jego trwałości chemicznej i mechanicznej. Zanotowano również zwiększony udział tlenku glinu (6,23 % mas.) spowodowany dodatkiem folii aluminiowej do reakcji syntezy hydrotermicznej.

Tabela 25. Analiza składu chemicznego zeolitu A w przeliczeniu na tlenki

Tlenek	Zawartość [% mas.]
MgO	8,11
Al ₂ O ₃	6,23
SiO ₂	67,62
Na ₂ O	0,91
CaO	17,13

Analiza rozkładu wielkości cząstek zeolitu typu A

Analiza rozkładu wielkości cząstek zeolitu A została przedstawiona na rysunku 35. Charakter rozkładu oraz wielkości cząstek zbliżony jest do frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego. Zakres średnic cząstek zeolitu A mieści się w przedziale od ok. 0,4 do ok. 1000 µm. Mediana rozkładu wielkości cząstek wyniosła 14,93 µm, natomiast największy udział % w objętości cząstek zanotowano dla średnicy wynoszącej około 40 µm. Podobnie jak w przypadku substratu użytego do syntezy zeolitu, zaobserwowano występowanie wyraźnych pików w zakresie powyżej 1000 µm, co mogło być skutkiem agregacji mniejszych cząstek w większe struktury lub też obecności częściowo zmielonych ziaren panelu.



Rysunek 35. Rozkład wielkości cząstek dla zeolitu A otrzymanego z termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego

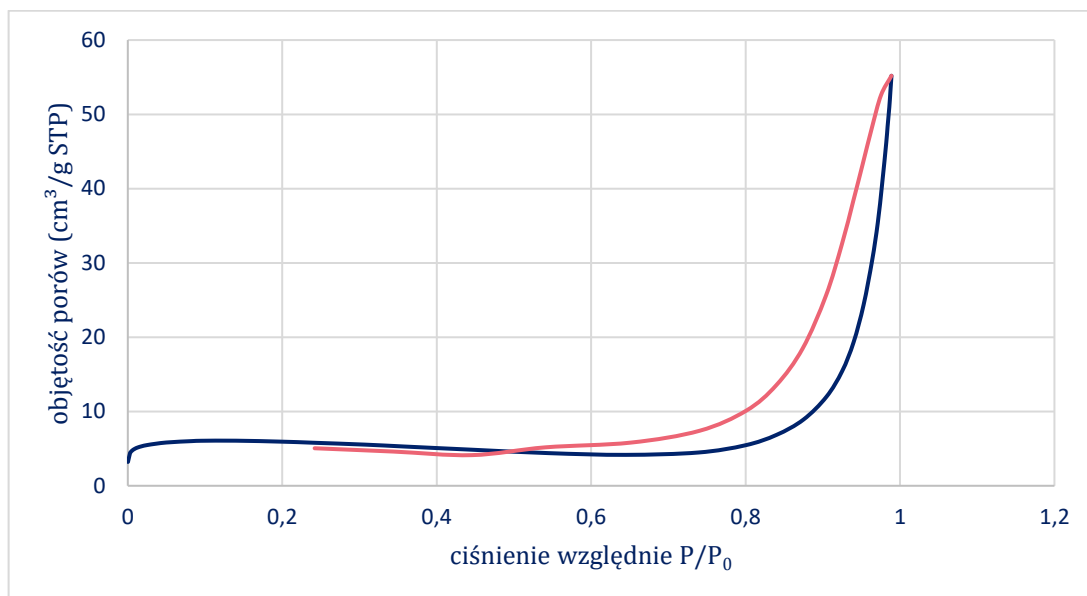
Analiza teksturalna zeolitu typu A

Wyniki analizy teksturalnej obejmującej wartości kluczowych parametrów oraz izoterm adsorpcji/desorpcji N₂ zostały przedstawione w tabeli 26 oraz na rysunku 36. Powierzchnia właściwa BET zeolitu otrzymanego z frakcji przetworzonego termolitycznie panelu fotowoltaicznego wyniosła 17,10 m²/g, co stanowi dużo niższą wartość w porównaniu do zeolitu X otrzymanego z popiołu lotnego. Średnia średnica porów zeolitu typu A wyniosła 17,49 nm, czyli ok 6 razy więcej, niż dla zeolitu typu X, natomiast obie wartości średnic mieszczą się w zakresie rozmiarów typowych dla mezoporów tj. 2,0 – 50 nm zgodnie z klasyfikacją zalecaną przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej – IUPAC (Pure Appl. Chem., 1976). Średnia objętość porów była stosunkowo niska i wynosiła 0,07 cm³/g.

Tabela 26. Parametry teksturalne zeolitu typu A

Parametr, (jednostka)	Wartość
Powierzchnia właściwa BET (m ² /g)	17,10
d _p (4V/A) (nm)	17,49
V _p (cm ³ /g)	0,07

Kształt pętli histerezy otrzymany dla zeolitu A jest zbliżony do kształtu, którym charakteryzował się zeolit typu X. Również w przypadku tego materiału przyporządkowano typ IV według klasyfikacji IUPAC (Pure Appl. Chem., 1976), wskazując na występowanie kondensacji kapilarnej w mezoporach. Pory swym kształtem odpowiadają typowi E według de Boera (1958), który jest zgodny z typem H2 według IUPAC (Pure Appl. Chem., 1976). Powyższe typy pętli histerezy są charakterystyczne dla porów w kształcie „kałamarza” o zwężających się szyjkach i szerszych komorach.

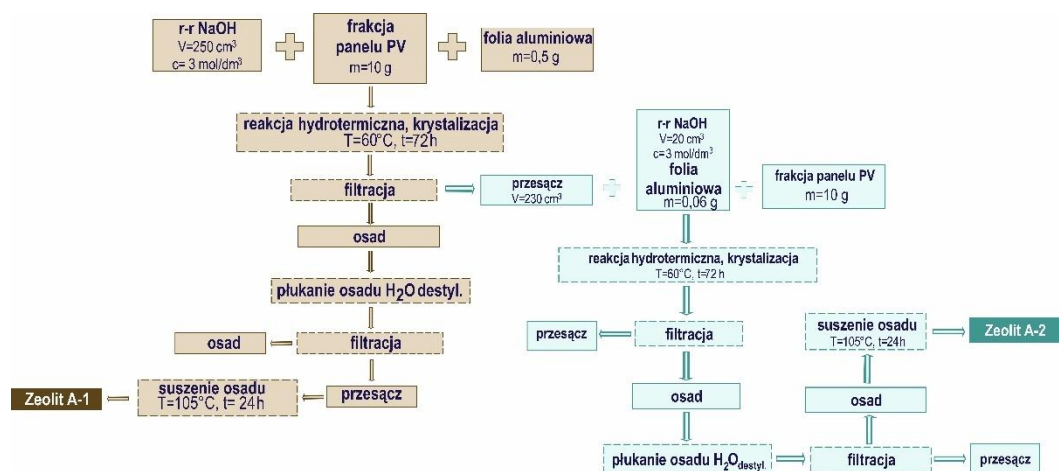


Rysunek 36. Izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 dla zeolitu A

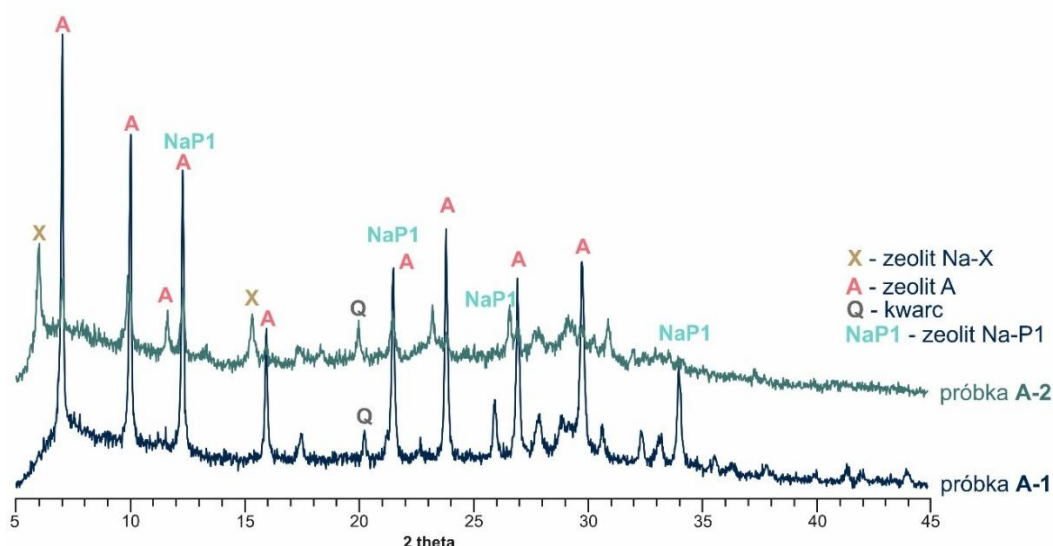
5.3.1 Synteza zeolitu A z wykorzystaniem przesączu

Syntezę zeolitu A z wykorzystaniem przesączu powstającego w reakcji wcześniejszego otrzymywania zeolitu metodą syntezy hydrotermicznej przeprowadzono w analogiczny sposób, jak dla zeolitu typu X. Różnicę stanowiły substraty zastosowane w syntezie. Jako źródło krzemu w reakcji wykorzystano frakcję termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego, natomiast glin wprowadzono do układu poprzez dodatek folii aluminiowej. Podobnie jak przy syntezie zeolitu X, środkiem alkalicznym był roztwór wodorotlenku sodu. Schemat postępowania przedstawiono na poniższym rysunku (rys. 37).

Syntezę prowadzono w warunkach, które ustalono jako optymalne na podstawie wcześniejszych badań. Reakcję prowadzono w temperaturze 60 °C, w czasie 72 h wykorzystując frakcję o dłuższym czasie mielenia. Stężenie NaOH użytego do syntezy wynosiło 3 mole/dm³.



Rysunek 37. Schemat syntezy zeolitu A z przesączu



Rysunek 38. Dyfraktogramy rentgenowskie porównujące skład fazowy zeolitów A-1 oraz A-2 otrzymanych odpowiednio z użyciem NaOH i przesączu poreakcyjnego

Na dyfraktogramach składu mineralnego (rys. 38) porównano skład fazowy dwóch próbek zeolitów: A-1 oraz A-2. Próbką A-1 została otrzymana na drodze syntezy hydrotermicznej z wykorzystaniem czystego wodorotlenku sodu, natomiast w przypadku próbki A-2 środowisko zasadowe zapewniono wykorzystując w tym celu przesącz poreakcyjny otrzymany w wyniku syntezy zeolitu A-1.

Zarówno w przypadku próbki podstawowej (A-1) oraz próbki, w której zastosowano cyklicznie przesącz, dominują intensywne, dobrze zdefiniowane piki charakterystyczne dla zeolitu typu A (d_{hkl} (Å) równe 12,526; 8,830; 7,191; 5,544; 3,722; 3,310; 2,977) oraz domieszki zeolitu Na-P1 (d_{hkl} (Å) równe 7,201; 5,103; 4,122; 3,195). Porównując obie próbki widać wyraźną różnicę w intensywności pików fazy głównej – zeolitu A, która

w przypadku próbki A-1 jest lepiej zdefiniowana. Ponadto, w próbce A-2 stwierdzono obecność innej fazy krystalicznej tj. zeolitu X (d_{hkl} (Å) równe 14,831; 8,732). Z przeprowadzonego porównania wynika, że użycie czystego NaOH (próbka A-1) sprzyja uzyskaniu dobrze zdefiniowanej, czystej struktury zeolitu typu A, natomiast użycie przesączu poreakcyjnego (próbka A-2) prowadzi do powstania struktury o bardziej złożonym składzie fazowym, jednak również z dominującym zeolitem A. Podobnie, jak w przypadku zeolitu X oszacowano przybliżoną ilość fazy zeolitu A na podstawie intensywności charakterystycznych pików. Uzyskano wynik na poziomie około 86,3 % w materiale A – 2 porównując z próbką A-1, która została przyjęta jako odniesienie.

5.4 Usuwanie rtęci z roztworów sztucznych i ścieków IMOS z wykorzystaniem metody statycznej

5.4.1 Wpływ pH

Zależność stopnia usuwania jonów rtęci od wartości pH poruszyli w swojej pracy między innymi Al-Yaari i in. (2021) , Ugrina i in. (2020).

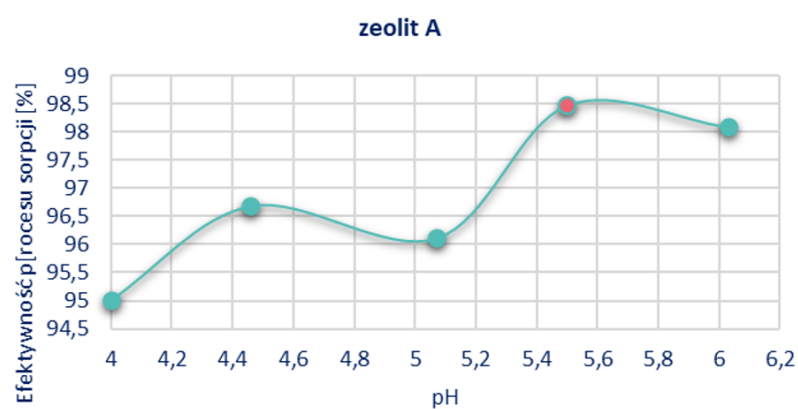
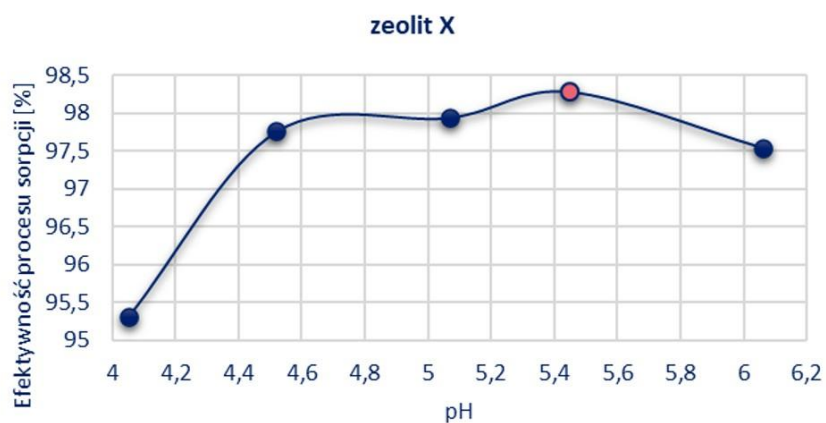
Analizę wpływu wartości pH na stopień usunięcia rtęci z roztworów wodnych przeprowadzono dla zakresu pH od 4 do 6. Przy stężeniu początkowym jonów rtęci w roztworze wynoszącym odpowiednio dla zeolitu X – $C_p=0,5539$ mg/dm³ oraz dla zeolitu A – $C_p=0,7483$ mg/dm³ i czasie kontaktu równym 15 minut oraz masie adsorbentu wynoszącej 0,7 g przy objętości adsorbentu równej 70 cm³.

Wykres zamieszczony poniżej (rys. 39) przedstawia zależność stopnia usuwania jonów rtęci w roztworze wodnym od wartości pH. Efektywność procesu sorpcji została zdefiniowana wzorem:

$$\text{Efektywność procesu sorpcji (\%)} = \frac{(C_p - C_k)}{C_p} \times 100 \quad (18)$$

gdzie:

C_p i C_k odnoszą się odpowiednio do wartości stężenia rtęci początkowego oraz końcowego (po procesie sorpcji) wyrażonego w mg/dm³.



ZEOLIT X			ZEOLIT A		
Lp.	pH	Końcowe stężenie jonów rtęci - C_k [mg/dm ³]	Lp.	pH	Końcowe stężenie jonów rtęci - C_k [mg/dm ³]
1.	4,05	0,0260	6.	4,0	0,0373
2.	4,52	0,0124	7.	4,46	0,0248
3.	5,07	0,0114	8.	5,07	0,0291
4.	5,45	0,0095	9.	5,5	0,0114
5.	6,06	0,0136	10.	6,03	0,0143
początkowe stężenie jonów rtęci (C_p): 0,5539 mg/dm ³			początkowe stężenie jonów rtęci (C_p): 0,7483 mg/dm ³		

Warunki prowadzenia eksperymentu:

t:15 min, **m**_{adsorbentu}: 0,7 g, **V**_{adsorbentu} = 70 cm³, **T**: 22±2 °C

Rysunek 39. Efektywność usuwania rtęci z roztworu wodnego w zależności od wartości pH wraz z warunkami prowadzenia eksperymentu

Jak wynika z rysunku 39 sorpcja jonów rtęci na zeolitach zarówno typu A i X jest ściśle zależna od pH adsorbentu. Rysunek 39 przedstawia efektywność procesu sorpcji (%) w zakresie pH od 4 do 6. Zarówno dla jednego, jak i drugiego rodzaju zeolitu zaobserwowano podobne zależności stopnia usuwania rtęci od wartości pH. Najniższą efektywnością charakteryzował się proces przebiegający w pH około 4 natomiast jego dalszy wzrost powodował poprawę stopnia usunięcia rtęci z roztworów wodnych osiągając swoje maksimum przy pH wynoszącym ok. 5,5. Otrzymane w doświadczeniu wyniki potwierdzają badania Al-Yaari i in. (2021), którzy zaobserwowali najwyższą wartość usunięcia jonów rtęci przy pH wynoszącym około 5. W ujęciu ogólnym można stwierdzić, że wraz ze wzrostem pH adsorbentu (w tym przypadku z 4 do 6) maleje stężenie jonów H^+ , które konkurują z jonami Hg^{2+} o dostępne miejsca adsorpcji na powierzchni zeolitu. W rezultacie wzrasta zdolność adsorpcji. Na podstawie otrzymanych wyników przyjęto do dalszych eksperymentów pH adsorbentu na poziomie 5,5.

W celu lepszego zrozumienia mechanizmów rozkładu produktów hydrolizy rtęci w funkcji pH utworzono wykres zależności ułamka molowego (α) poszczególnych form jonów rtęci występujących w roztworze w funkcji pH (rys. 40), według zależności (19):

$$\alpha = \frac{[C_i]}{\sum [C_j]} \quad (19)$$

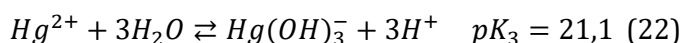
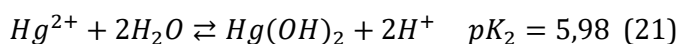
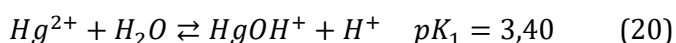
Gdzie:

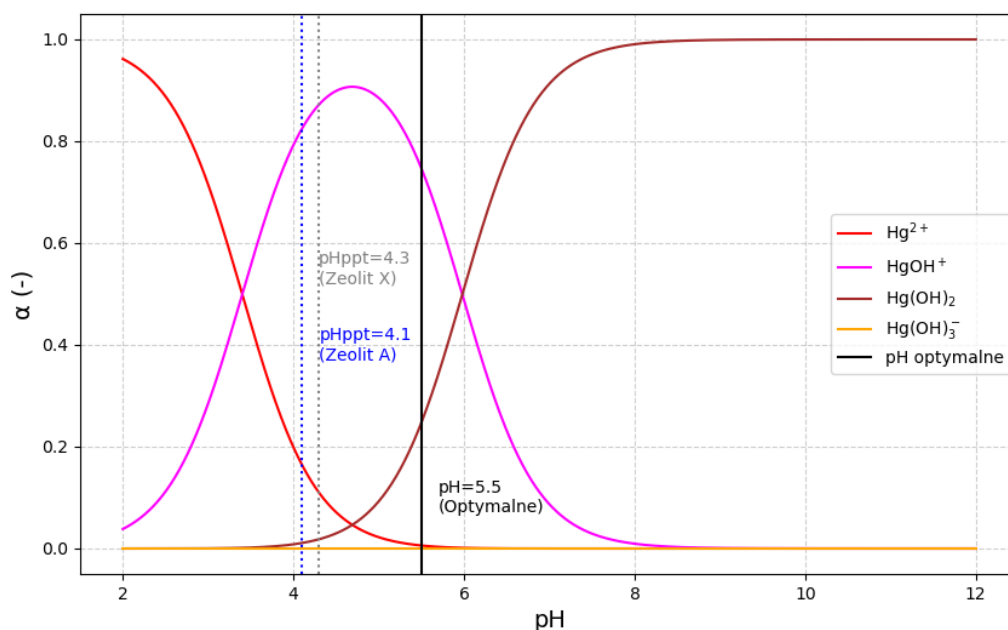
α – ułamek molowy danej specjacji rtęci w układzie,

C_i – stężenie danej specjacji rtęci w układzie,

$\sum C_j$ – suma stężeń wszystkich form chemicznych rtęci w układzie.

W tym celu wykorzystano reakcje chemiczne wraz z odpowiadającymi im stałymi dysocjacji rekomendowane przez Powell'a i in. (2005), które zamieszczono poniżej:





Rysunek 40. Wykres specjacji rtęci w zależności od pH

Otrzymany wykres zależności ułamka molowego od wartości pH dla poszczególnych specjacji rtęci zbliżony jest do wyników opublikowanych przez Ugrina i in. (2020). Z powyższego rysunku wynika (rys. 40), że w środowisku o pH poniżej 3 dominującą formę rtęci stanowią jony Hg^{2+} , $HgOH^+$ występuje w zakresie $2 < pH < 4,5$, natomiast wytrącanie się $Hg(OH)_2$ rozpoczyna się już przy pH wynoszącym około 2,5 i wzrasta wraz ze wzrostem pH osiągając swoje maksimum w okolicy pH równego 7. Oznacza to, że sorpcja rtęci możliwa jest w bardzo wąskim zakresie pH przy całkowitym wykluczeniu procesu wytrącania. W celu zobrazowania działania otrzymanych sorbentów zeolitowych w różnym przedziale pH w zakresie usuwania rtęci z wody na wykresie (rys. 40) oznaczono pH optymalne (linią ciągłą) oraz pH_{ppt} (linią przerywaną). Wartość pH_{ppt} oznaczającą pH, przy którym rozpoczyna się wytrącanie $Hg(OH)_2$ przy danym stężeniu początkowym jonów rtęci obliczono wykorzystując poniższy wzór:

$$pH_{ppt} = 14 - \log \sqrt{\frac{c_0(Hg^{2+})}{K_{sp}[K_g(OH)_2]}} \quad (23)$$

gdzie:

$$K_{sp} = 3,2 \times 10^{-6},$$

$$c_0(Hg^{2+}) = 0,5539 \text{ mg/dm}^3 \text{ (dla zeolitu X),}$$

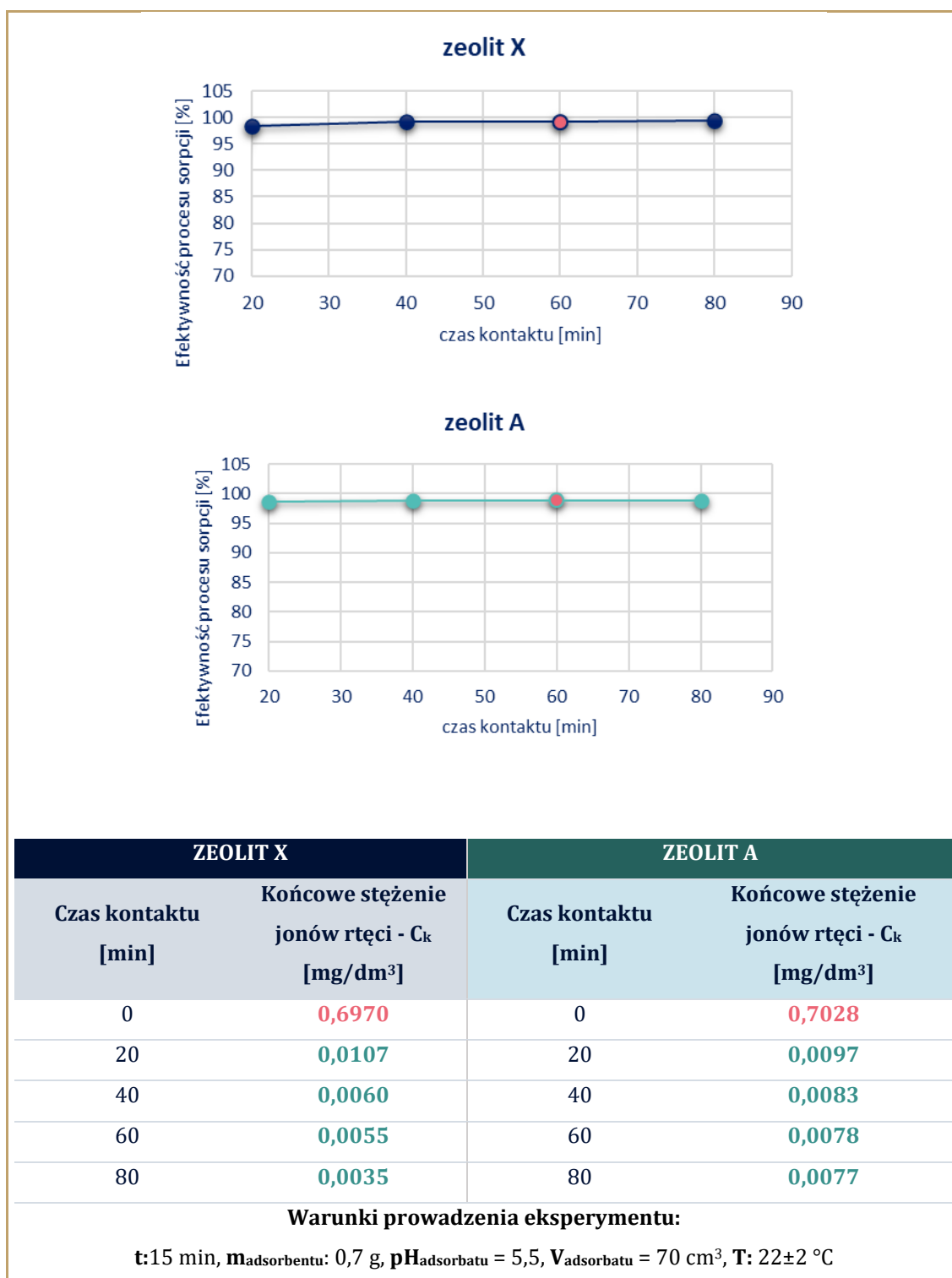
$$c_0(Hg^{2+}) = 0,483 \text{ mg/dm}^3 \text{ (dla zeolitu A).}$$

Otrzymany wynik równania dla zeolitu X wynosił 4,3, natomiast dla zeolitu A 4,1, co uwzględniono na wykresie (rys. 40).

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz analizy specjacji Hg(II) w funkcji pH w oparciu o informacje dostępne w literaturze można wnioskować, że mechanizm usuwania rtęci z wody w analizowanym przypadku obejmuje zarówno procesy sorpcji, jak i wytrącania, które są ściśle powiązane z warunkami pH. W przypadku zeolitu X proces wytrącania rozpoczyna się przy pH wynoszącym 4,3 natomiast dla zeolitu A jest to wartość pH równa 4,1. Oznacza to, że w rozważanym układzie usuwana jest zarówno rtęć występująca w postaci jonów Hg^{2+} , jak i HgOH^+ wspomagana precypitacją Hg(OH)_2 .

5.4.2 Wpływ czasu kontaktu: kinetyka adsorpcji

Wyniki sorpcji rtęci w zależności od różnego czasu kontaktu przedstawiono na poniższym rysunku (rys. 41).



Rysunek 41. Efektywność procesu sorpcji rtęci w zależności od czasu kontaktu

Efektywność sorpcji została obliczona według wzoru (18), natomiast pojemność adsorpcyjną odpowiadającą ilości jonów Hg^{2+} zaadsorbowanych przez zeolit w dowolnym czasie (q_t , wyrażone w mg/g) oraz w stanie równowagi (q_e , w mg/g) obliczono ze wzorów (24) i (25).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (24)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (25)$$

gdzie:

C_0 – początkowe stężenie adsorbentu (mg/dm³),

C_t – stężenie adsorbentu w czasie kontaktu t (mg/dm³),

C_e – stężenie adsorbentu w stanie równowagi (mg/dm³),

m – masa zeolitu (g),

V – objętość roztworu adsorbentu (dm³).

Do analizy kinetyki procesu wykorzystano modele pseudo-pierwszorzędowy (Lagergren, 1898) (26), pseudo-drugorzędowy (Blanchard i in., 1984) (27), oraz model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej (Weber i Morris, 1963) (28), które obliczono zgodnie z poniższymi wzorami:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (26)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (27)$$

$$q_t = k_p t^{0,5} + C \quad (28)$$

gdzie:

q_t – ilość zaadsorbowanej substancji w czasie t (mg/g),

q_e – ilość zaadsorbowanej substancji w stanie równowagi (mg/g),

k_1 – stała szybkości dla modelu pseudo – pierwszorzędowego (1/min),

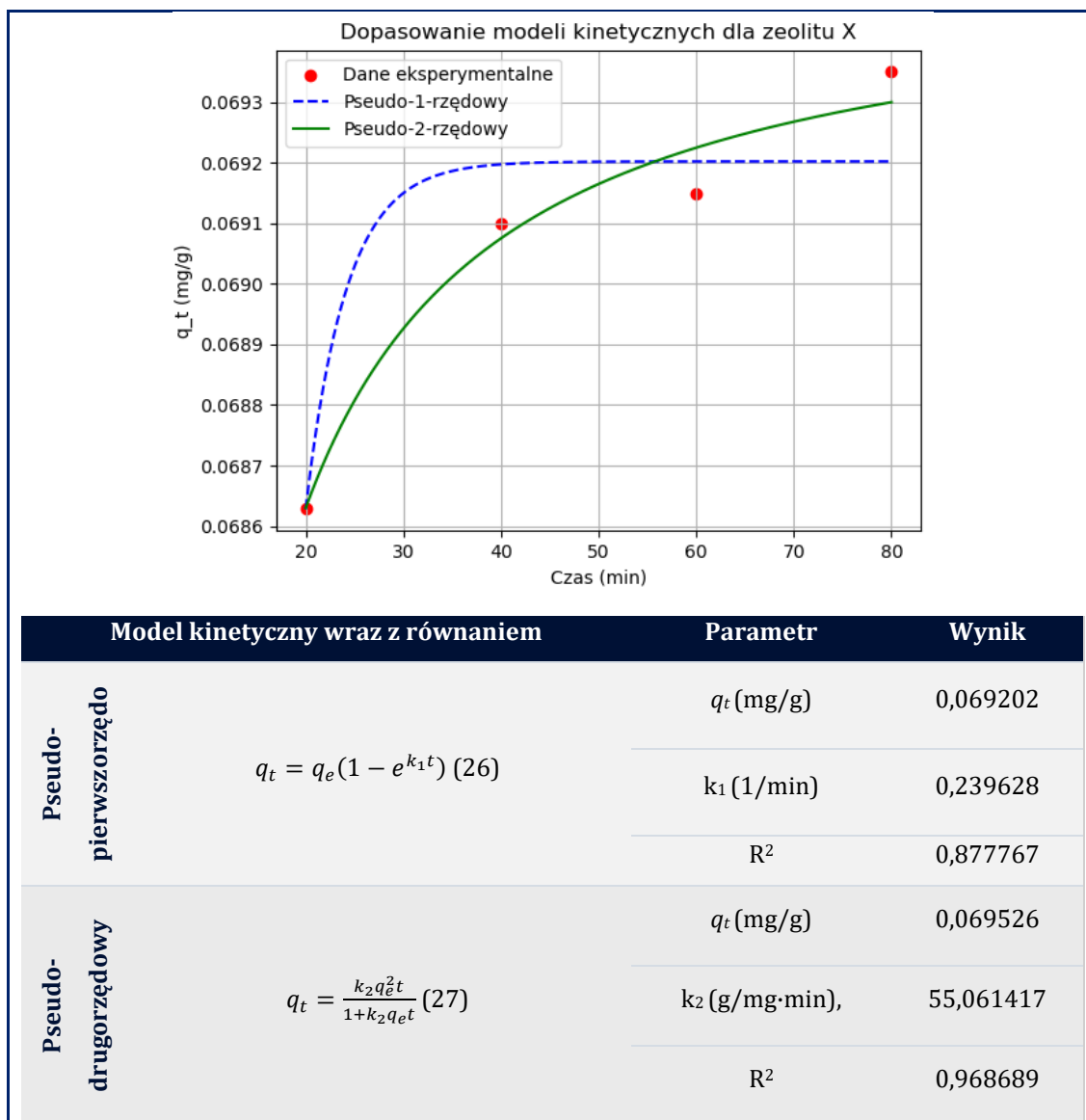
k_2 – stała szybkości dla modelu pseudo – drugorzędowego (g/mg·min),

k_p – współczynnik dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej (mg/g·min^{0,5}),

C – stała związana z grubością warstwy granicznej.

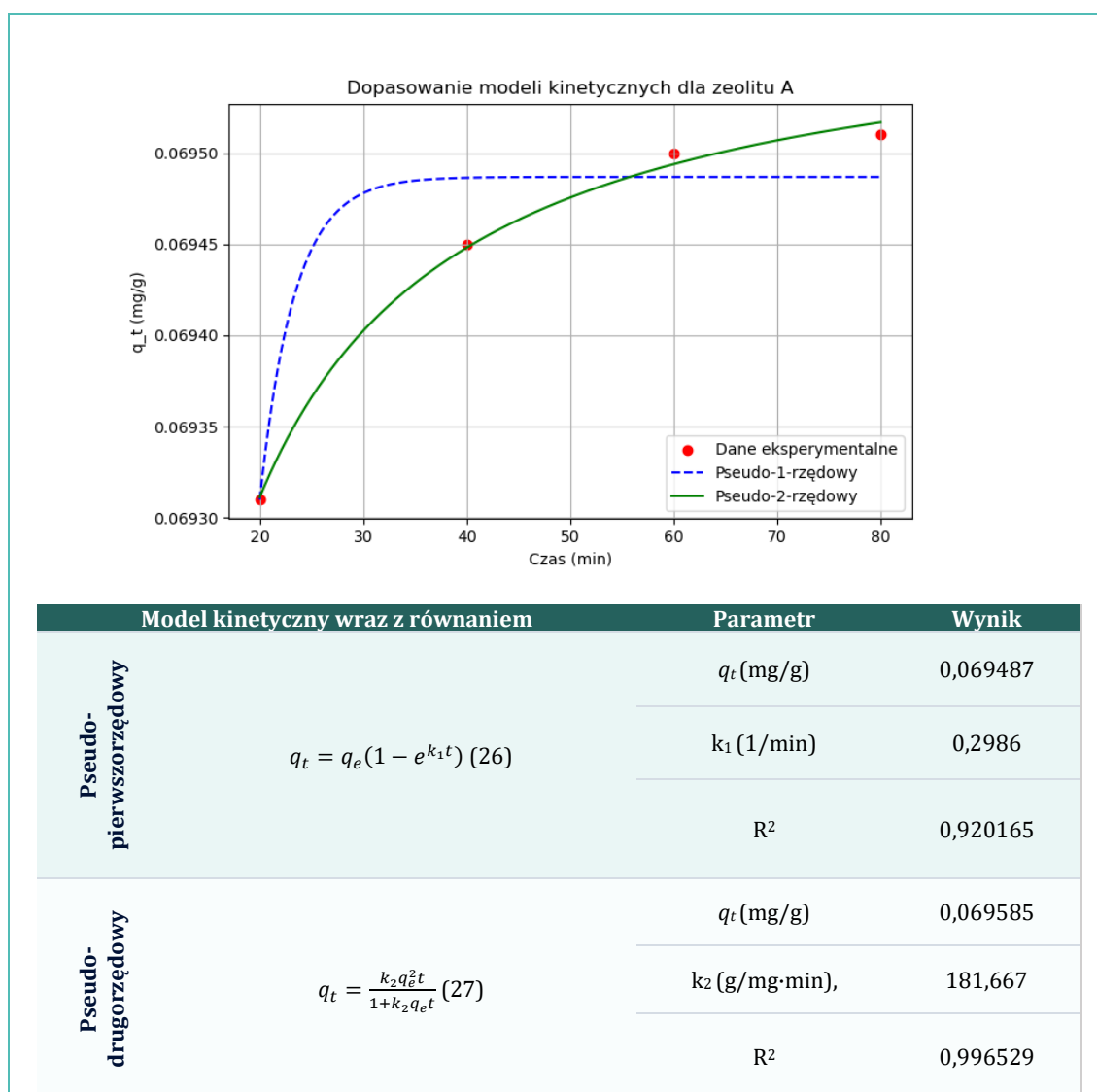
Równania empiryczne pseudo-pierwszorzędowe oraz pseudo-drugorzędowe stosowane są do opisu kinetyki adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe. Wykorzystywane są one do układów znajdujących się blisko stanu równowagi. Wówczas można przyjąć, że równania te mogą opisać zachowanie większości układów adsorpcyjnych. W rzeczywistości jednak nie

są one w stanie oddać zmian w mechanizmie kontrolującym kinetykę adsorpcji (Płaziński i Rudziński, 2011). Poniżej przedstawiono wyniki uzyskane z wykorzystaniem modeli pseudo-pierwszorzędowego oraz pseudo – drugorzędowego dla zeolitu X (rys. 42) i zeolitu A (rys. 43).



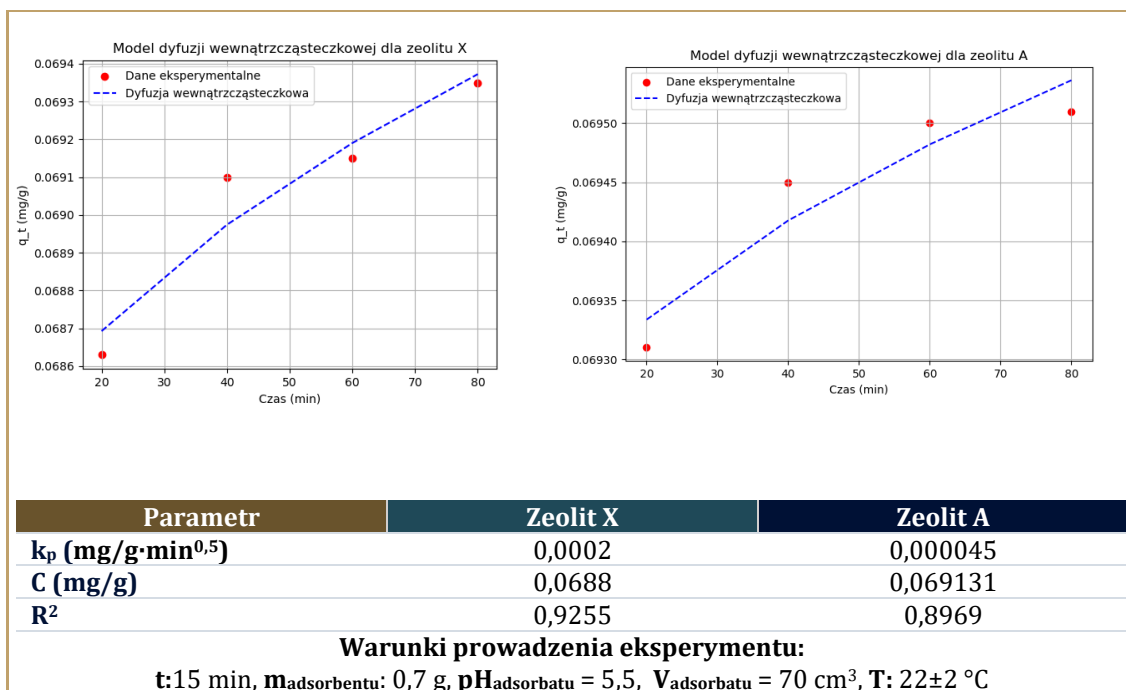
Rysunek 42. Modele kinetyczne pierwszo- i drugorzędowe wraz z parametrami dla zeolitu X

Wyniki dopasowania modeli kinetycznych wykazały, że zarówno w przypadku zeolitu X, jak i zeolitu A model pseudo-drugorzędowy wykazał lepszą korelację z danymi eksperymentalnymi.



Rysunek 43. Modele kinetyczne pierwszo- i drugorzędowe wraz z parametrami dla zeolitu A

Model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej dostarcza informacji w zakresie mechanizmów adsorpcji wskazując etap kontrolujący szybkość procesu. Dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa zachodzi wówczas, gdy adsorbat wnika do wnętrza adsorbentu, dyfundując wzdłuż powierzchni ścian porów albo przez ich wnętrza. Proces ten ma powolny charakter i często ogranicza szybkość całkowitej adsorpcji (Tran i in., 2017).

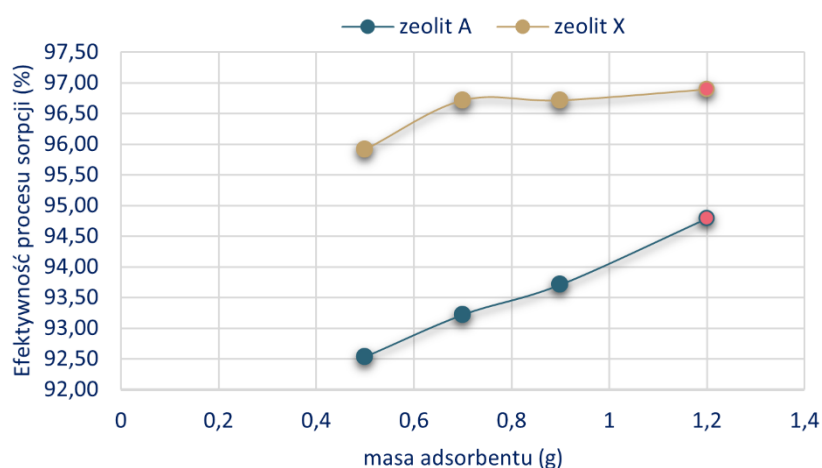


Rysunek 44. Modele kinetyczne dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej dla zeolitów X i A

Na podstawie przeprowadzonych analiz i otrzymanych wyników dla modeli pseudo-pierwszorzędowego, pseudo-drugorzędowego oraz dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej można wnioskować, że najlepiej dopasowanym modelem jest model pseudo-drugorzędowy. Jednakże bardzo wysokie wartości stałej szybkości k_2 mogą sugerować, że nie jest on idealnym odzwierciedleniem kinetyki analizowanego procesu sorpcji. Zarówno w przypadku pseudo-pierwszorzędowego, jak i pseudo-drugorzędowego równania otrzymano zbliżone wartości q_t zarówno dla zeolitu X, jak i A, co wskazuje na zbliżoną pojemność sorpcyjną obu materiałów. Otrzymane wartości k_1 w modelu pseudo-pierwszorzędowym mogą sugerować, że sorpcja na zeolicie A (0,2986) przebiega szybciej, w porównaniu do zeolitu X (0,2396). Dobrym dopasowaniem charakteryzuje się również model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej, w którym wartość R^2 dla zeolitu A wyniosła 0,8969, natomiast dla zeolitu X 0,9255. Wynik ten wskazuje na istotną rolę mechanizmu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej w procesie sorpcji rtęci na otrzymanych zeolitach. Niskie wartości współczynnika k_p mogą świadczyć o istotnym znaczeniu transportu wewnętrznego w porach adsorbentu.

5.4.3 Wpływ masy adsorbentu

Kolejnym analizowanym czynnikiem wpływającym na efektywność usuwania rtęci z roztworów wodnych był stosunek fazy stałej do fazy ciekłej, czyli stosunek masy zeolitu do objętości adsorbentu. Uzyskane w przeprowadzonym eksperymencie wyniki przedstawiono na rysunku 45. Zwiększenie masy zeolitu, zarówno w przypadku zeolitu X, jak i A prowadzi do wzrostu ilości miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu, tym samym sprzyjając procesowi adsorpcji i w konsekwencji poprawiając efektywność procesu. Wymagane dopuszczalne stężenie rtęci tj. niższe niż $0,03 \text{ mg Hg/dm}^3$ ścieku (Dz.U. 2019 poz. 1311) zostało osiągnięte już przy masie adsorbentu wynoszącej 0,5 g (przy objętości adsorbentu równej 70 cm^3). Do dalszych eksperymentów ustalono masę adsorbentu równą 1,2 g, gdyż przy tym stosunku fazy stałej do fazy ciekłej uzyskano najlepsze rezultaty. Należy jednak podkreślić, że podwojenie masy zeolitu nie spowodowało znaczącej poprawy efektywności proces sorpcji.



ZEOLIT X		ZEOLIT A	
Masa adsorbentu [g]	Końcowe stężenie jonów rtęci - C_k [mg/dm^3]	Masa adsorbentu [g]	Końcowe stężenie jonów rtęci - C_k [mg/dm^3]
0	0,1125	0	0,1017
0,5	0,0046	0,5	0,0076
0,7	0,0037	0,7	0,0069
0,9	0,0037	0,9	0,0064
1,2	0,0035	1,2	0,0053

Warunki prowadzenia eksperymentu:

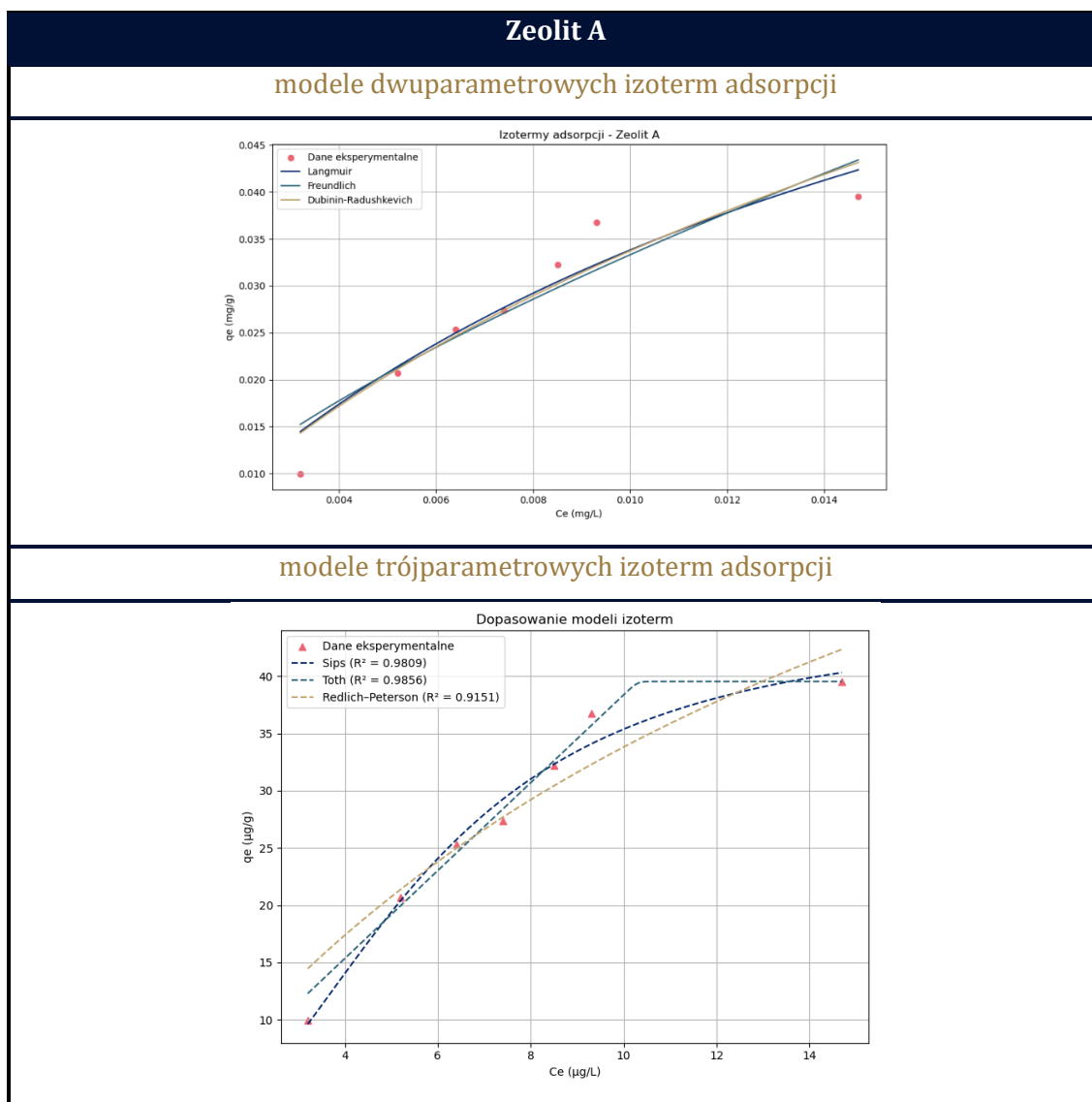
t: 20 min, $\text{pH}_{\text{adsorbentu}} = 5,5$, $V_{\text{adsorbentu}} = 70 \text{ cm}^3$, T: $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

Rysunek 45. Efektywność procesu sorpcji rtęci w zależności od masy adsorbentu

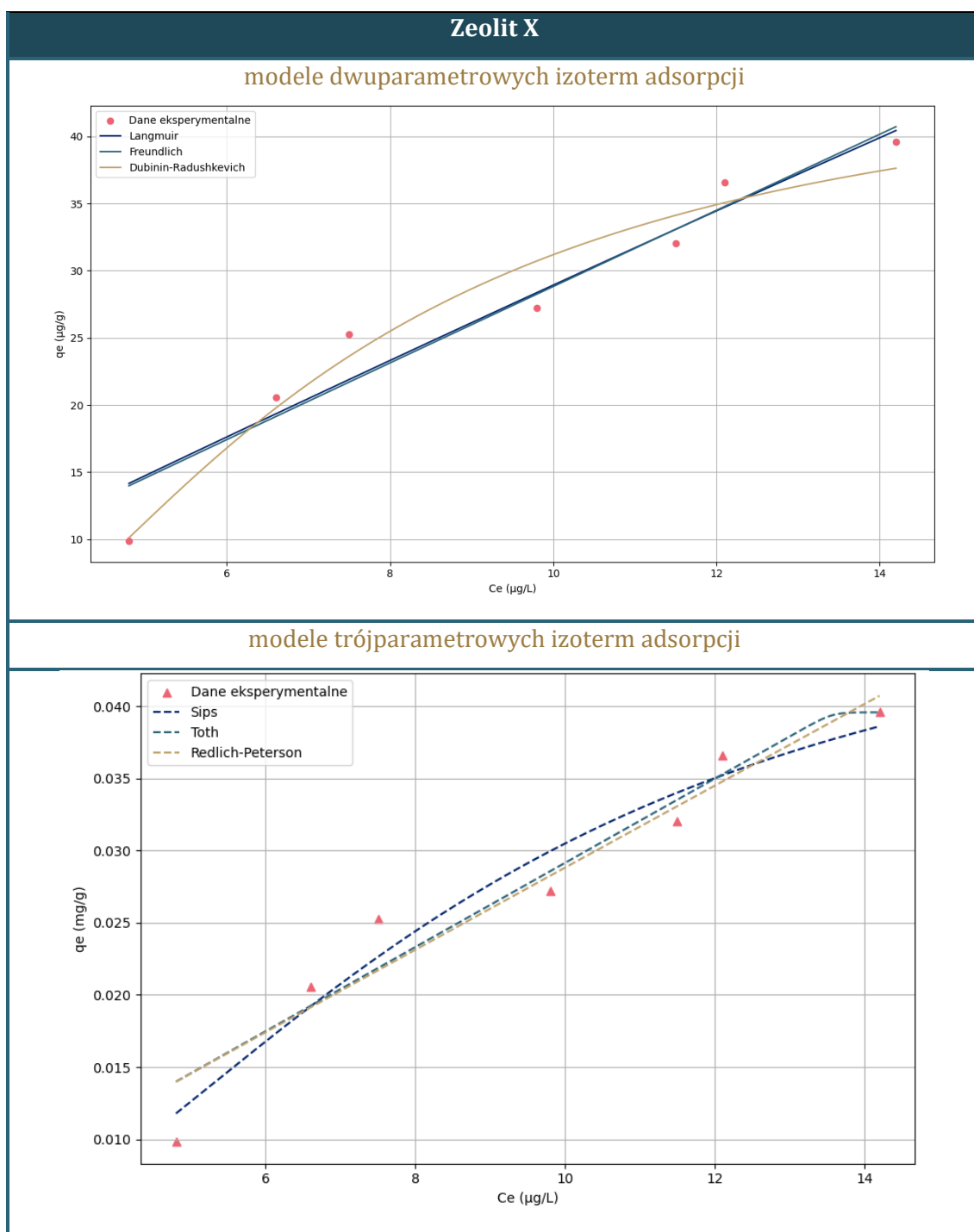
5.4.4 Wpływ początkowego stężenia adsorbentu: izotermy adsorpcji

Wpływ początkowego stężenia adsorbentu na efektywność adsorpcji oceniono na podstawie otrzymanych izoterm adsorpcji. W tym celu wykonano szereg eksperymentów tj. sorpcji w różnych stężeniach rtęci (w zakresie od 0,1739 do 0,6926 mg/dm³) i porównano otrzymane dane z modelami izoterm dwu- (Langmuira, Freundlicha oraz Dubinina-Raduszkiewicza) i trójparametrowymi (Sipsa, Totha, Redlicha-Petersona).

Modele izoterm dopasowano wykorzystując nieliniowe modele optymalizacji dążąc do uzyskania jak najlepszego dopasowania do danych eksperymentalnych, ocenianego na podstawie współczynnika determinacji (R^2). Porównanie wartości kluczowych parametrów oraz R^2 dla poszczególnych izoterm zestawiono w tabeli 27, natomiast interpretację graficzną na rysunkach 46 oraz 47.



Rysunek 46. Porównanie modeli izoterm adsorpcji dwu- i trójparametrowych dla zeolitu typu A



Rysunek 47. Porównanie modeli izoterm adsorpcji dwu- i trójparametrowych dla zeolitu typu X

Tabela 27. Modele izoterm dwu- oraz trójparametrowe wraz z wartościami parametrów dla zeolitów typu X i A

Nazwa izoterm	Równanie	Parametr (jednostka)	Wartość	
			Zeolit A	Zeolit X
Modele izoterm dwuparametrowych				
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max}k_L C_e}{1+k_L C_e} \text{ (29)}$	q_{max} (mg/g)	0,920	0,768
	q_e – ilość adsorbatu zaadsorbowanego w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu [mg/g], q_{max} – maksymalna pojemność adsorpcji monowarstwy adsorbentu [mg/g], k_L – stała Langmuira związana z energią adsorpcji, C_e – stężenie równowagowe adsorbatu [mg/dm³].	k_L (L/mg)	58,625	3,900
		R^2	0,915	0,938
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n} \text{ (30)}$	k_F (mg/g)/(mg/dm³) ⁿ	0,790	2,980
	q_e – ilość adsorbatu zaadsorbowanego w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu [mg/g], C_e – stężenie równowagowe adsorbatu [mg/dm³], k_F – stała Freundlicha [mg/g]/[mg/dm³] ⁿ , n – bezwymiarowy parametr intensywności Freundlicha.	n	1,455	1,010
		R^2	0,877	0,937

Nazwa izotermy	Równanie	Parametr (jednostka)	Wartość	
			Zeolit A	Zeolit X
Dubinin-Raduszkiewicz	$q_e = q_{DR} e^{-k_{DR} \varepsilon^2} \quad (31)$	q_{DR} (mg/g)	0,160	0,457
	$\varepsilon = \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \quad (32)$	k_{DR} (mol ² /kJ ²)	0,073	42,144
	$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{DR}}} = \frac{RT}{\sqrt{-2slope}} \quad (33)$			
	q_e – ilość adsorbentu zaadsorbowanego w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu [mg/g], q_{DR} – maksymalna pojemność adsorpcyjna, obliczona z równania izotermy Dubinina-Raduszkiewicza (mg/g), k_{DR} – stała izotermy Dubinina-Raduszkiewicza, związana z energią adsorpcji [mol ² /J ²], C_e – stężenie równowagowe adsorbentu [mg/dm ³], ε – potencjał Polanyi'ego, R – uniwersalna stała gazowa [8,314 J/molK], T – temperatura [K].	R^2	0,905	0,958
modele izoterm trójparametrowych				
Sips	$q_e = \frac{q_{max}(k_S C_e)^n}{1+(k_S C_e)^n} \quad (34)$	q_{max} (mg/g)	0,0445	0,045
	q_{max} – maksymalna pojemność adsorpcji [mg/g],	k_S (L/mg)	0,178	0,123
	k_S – stała Sipsa [l/mg],	n	2,309	2,213
	C_e – stężenie równowagowe adsorbentu [mg/dm ³], n – wykładnik.	R^2	0,981	0,956

Nazwa izotermy	Równanie	Parametr (jednostka)	Wartość	
			Zeolit A	Zeolit X
Toth	$q_e = \frac{q_{max} k_T C_e}{[1 + (k_T C_e)^n]^{\frac{1}{n}}} \quad (35)$ q_{max} – maksymalna pojemność adsorpcji [mg/g], k_T – stała Totha [L/mg], C_e – stężenie równowagowe adsorbentu [mg/dm³], n – wykładnik.	q_{max} (mg/g)	0,0395	0,0396
		k_T (L/mg)	0,097	0,074
		n	172,121	138,829
		R^2	0,986	0,941
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (36)$ q_e – ilość adsorbentu zaadsorbowanego w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu [mg/g], C_e – stężenie równowagowe adsorbentu [mg/dm³], a_{RP} – stała izotermy Redlicha-Petersona związana z energią adsorpcji a_{RP} (mg/L)^{-β}, β – wykładnik.	k_{RP} (L/g)	5,364	7,005
		a_{RP} (mg/L) ^{-β}	0,059	0,920
		β	1	0,015
		R^2	0,915	0,937

Wyższy stopień dopasowania izoterm trójparametrowych do danych eksperymentalnych zarówno w przypadku zeolitu X, jak i A sugeruje, że wierniej odzwierciedlają one mechanizm adsorpcji rtęci na zeolitach w badanym układzie, w porównaniu do modeli dwuparametrowych.

Otrzymane wyniki porównano z danymi zawartymi w publikacjach naukowych. W dostępnej literaturze nie znaleziono tożsamej pracy pod kątem surowca użytego do syntezy konkretnego typu zeolitu, rodzaju usuwanego zanieczyszczenia i dopasowania modeli dwu- i trójparametrowych. Porównania dokonano jednak opierając się na publikacjach jak najbardziej zbliżonych do warunków eksperymentu przeprowadzanego w niniejszej pracy.

W przypadku analizy danych w zakresie dopasowania modeli izoterm dwuparametrowych dla zeolitów, otrzymane w pracy wyniki porównano między innymi z danymi opublikowanymi przez Gao i in. (2022), gdzie usuwano jony Hg^{2+} na zeolicie typu A modyfikowanym wodnym roztworem amoniaku, chlorkiem amonu oraz 3-aminopropylotrimetoksylanem. Modelem najlepiej dopasowanym okazał się model Langmuira, co jest zbieżne z wynikami otrzymanymi w niniejszej pracy. Gao i in. (2022) nie przedstawili jednakże modelu Dubinina-Raduszkiewicza, dla którego otrzymano zbliżone wartości R^2 w analizowanym układzie. Podobne dopasowanie modeli Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza może świadczyć o występowaniu różnych mechanizmów adsorpcji. Model Langmuira odzwierciedla lepiej adsorpcję monowarstwową na jednorodnej powierzchni, natomiast model Dubinina-Raduszkiewicza zakłada występowanie różnych energii wiązań i uwzględnia heterogeniczność powierzchni. Uzyskane rezultaty dopasowania modeli izoterm dwuparametrowych sorpcji rtęci na zeolitach typu X i A mogą wskazywać na występowanie zarówno sorpcji fizycznej na powierzchni jednorodnej, jak i adsorpcji wewnątrz porów związanej z występowaniem różnic w potencjałach energetycznych na powierzchni adsorbentów.

Analizując wartości maksymalnej pojemności adsorpcji dla zeolitów X i A w modelach izoterm dwuparametrowych można zauważyć, że w przypadku zeolitu A uzyskano wyższe wartości dla modelu Langmuira (0,920 mg/g), natomiast dla zeolitu typu X – w modelu Dubinina-Raduszkiewicza (0,457 mg/g). Zależność ta może sugerować, że zeolit A tworzy jednorodne miejsca aktywne sprzyjające adsorpcji monowarstwowej, zaś w zeolicie X ważną rolę odgrywa adsorpcja wewnątrz mikroporów przy zróżnicowanej energii adsorpcji.

W przypadku izoterm trójparymetrowych uzyskano wysoki stopień dopasowania R^2 do każdego z rozważanych modeli. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że pomimo wysokiej wartości dla zeolitu A ($R^2=0,986$) dla modelu Totha zanotowano wysoki wynik wykładnika n , co może być efektem nadmiernego dopasowania modelu matematycznego do danych eksperymentalnych. Jednakże model ten przy $n>1$ redukuje się do izoterm Langmuira, co zostało ujęte w pracy Murphy i in. (2023) tym samym potwierdzając wyniki dopasowania modeli izoterm dwuparymetrowych oraz wskazując na model Langmuira, jako najlepiej opisujący mechanizm sorpcji rtęci na zeolicie typu A.

Analiza dopasowania modeli izoterm trójparymetrowych dla zeolitu typu X wykazała, że modelem najlepiej opisującym mechanizm sorpcji rtęci jest model Sipsa. W pracy Murphy i in. (2023) opisywany jest on jako połączenie modeli Langmuira i Freundlicha, który uwzględnia niejednorodność miejsc adsorpcyjnych pod względem energetycznym, co współgra z modelem dwuparymetrowym Dubinina-Raduszkiewicza, dla którego uzyskano najwyższą wartość R^2 .

5.5 Usuwanie rtęci z roztworów sztucznych i ścieków z instalacji MOS z wykorzystaniem metody dynamicznej

5.5.1 Sorpcja dynamiczna z wykorzystaniem roztworów modelowych

Eksperyment sorpcji dynamicznej został przeprowadzony z wykorzystaniem sztucznego roztworu azotanu rtęci (II) o stężeniu $0,7028 \text{ mg/dm}^3$. Na podstawie wcześniej przeprowadzonych testów sorpcji statycznej ustalono optymalne pH wynoszące 5,5, które regulowano przez dodatek roztworów HCl oraz NaOH o stężeniu równym 1 mol/dm^3 . Doświadczenie przeprowadzono w temperaturze pokojowej wynoszącej ok 293 K .

Eksperyment sorpcji dynamicznej przeprowadzono na kolumnie szklanej o średnicy wewnętrznej wynoszącej 20 i długości 350 mm. Po umieszczeniu złoża adsorbentu w kolumnie przepuszczono przez nie wodę destylowaną, a następnie sztuczny roztwór azotanu rtęci (II) z przepływem wynoszącym $0,1 \text{ cm}^3/\text{min}$. Ze względu na utrudniony przepływ adsorbentu przez kolumnę zastosowano dodatek piasku kwarcowego do złoża, aby poprawić jego przepuszczalność. Adsorbat po przejściu przez kolumnę zbierano porcjami, w jednostkowych objętościach wynoszących 5 cm^3 i oznaczono stężenie rtęci analogiczną metodą, jak w przypadku sorpcji statycznej tj. wykorzystując aparat DMA-80. Wysokość złoża i odpowiadającą mu masę adsorbentu wraz z ilustracją stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 48, natomiast wartości stężeń rtęci w cieczy odbieranej na wyjściu kolumny zestawiono w tabeli 28.

ZEOLIT X	ZEOLIT A	
		
Parametr, [jednostka]		Wartość
Masa adsorbentu [g]		5,00
Masa piasku kwarcowego [g]		7,00
Wysokość złoża [cm]		10,00
Początkowe stężenie adsorbentu [mg/dm ³]		0,70

Rysunek 48. Schemat stanowiska badawczego sorpcji dynamicznej wraz z podstawowymi parametrami

W celu oceny dynamiki procesu adsorpcji, porównania układów adsorpcyjnych i oceny skuteczności działania otrzymanych w pracy sorbentów zeolitowych pod kątem usuwania rtęci z roztworów wodnych, otrzymane dane eksperymentalne skorelowano z modelami Boharta-Adamsa, Yoona-Nelsona i Wolborskiej, odnosząc się do wartości R^2 jako czynnika wyjściowego.

Wyboru powyższych modeli dokonano na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury w obszarze usuwania zanieczyszczeń będących w fazie ciekłej na sorbentach stałych z wykorzystaniem sorpcji przeprowadzonej metodą dynamiczną. Rozważane modele zostały uwzględnione w pracy Szostaka i in. (2022), która dotyczyła usuwania rtęci na adsorbencie węglowym z wyłoków jabłkowych z wykorzystaniem metod sorpcji statycznej i dynamicznej. Natomiast w pracy Fili i Kołodyńskiej (2023) przeprowadzono badanie w kolumnie ze złożem stałym porównując adsorbenty na bazie alginianu

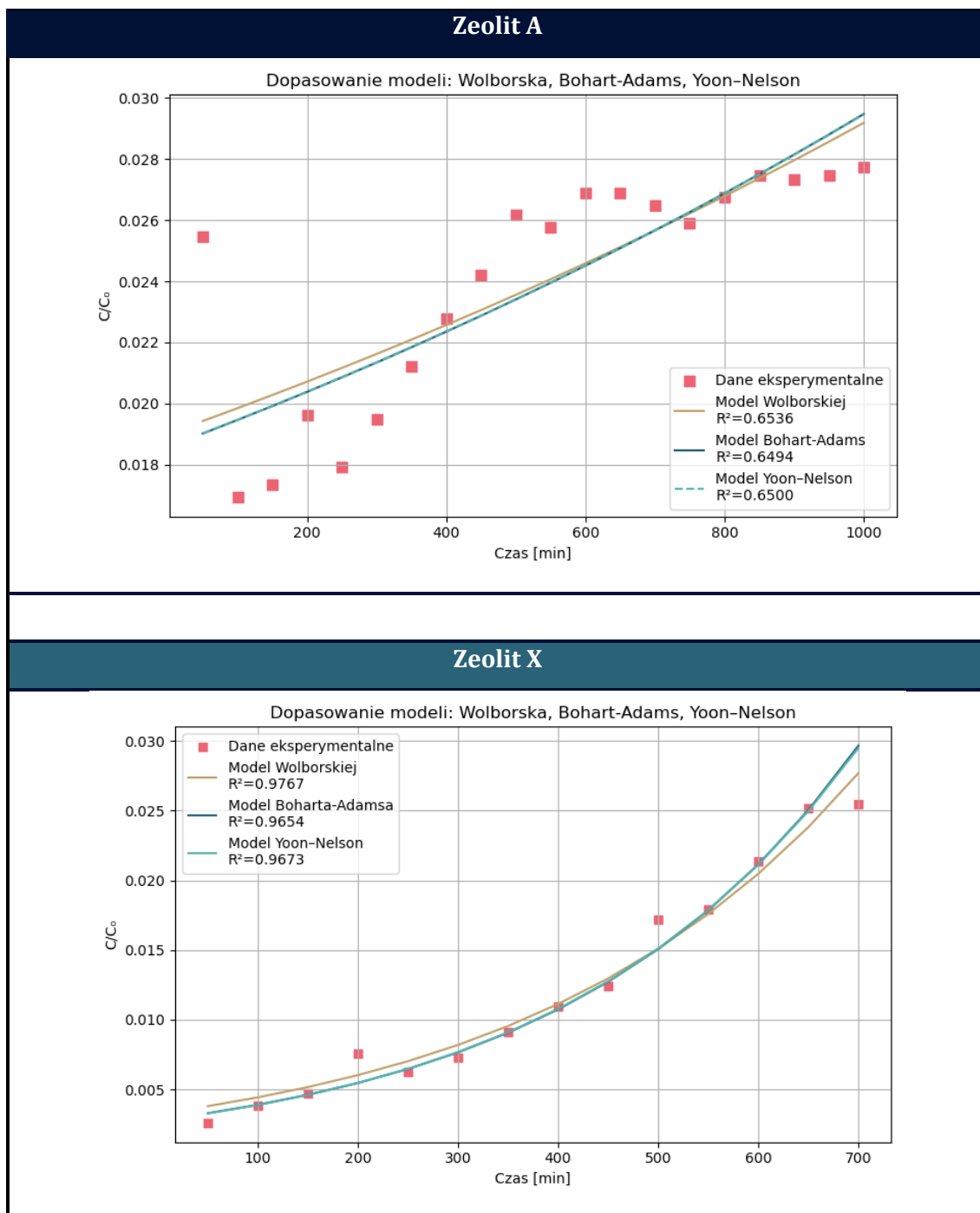
w odzysku jonów La(III) z wykorzystaniem modeli Bohrta-Adamsa, Yoona-Nelsona, Thomasa i Wolborskiej. Wyniki dopasowania danych eksperymentalnych do poszczególnych modeli wraz z wartościami parametrów zestawiono poniżej (tabela 29) oraz przedstawiono graficznie na rysunku 49.

Tabela 28. Wartości stężeń rtęci poszczególnych porcji cieczy (5 cm³) odbieranych na wyjściu z kolumny adsorpcyjnej po przejściu przez złożo zeolitowe

ZEOLIT A														
Objętość cieczy na wyjściu z kolumny [cm³]	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
Stężenie rtęci [mg/dm³]	0,0119	0,0122	0,0138	0,0126	0,0137	0,0149	0,0160	0,0170	0,0184	0,0181	0,0189	0,0189	0,0186	0,0182
Objętość cieczy na wyjściu z kolumny [cm³]	75	80	85	90	95	100	-							
Stężenie rtęci na wyjściu z kolumny [mg/dm³]	0,0188	0,0193	0,0192	0,0193	0,0195	0,0202								
ZEOLIT X														
Objętość cieczy na wyjściu z kolumny [cm³]	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
Stężenie rtęci [mg/dm³]	0,0018	0,0027	0,0033	0,0053	0,0044	0,0051	0,0064	0,0077	0,0087	0,0121	0,0126	0,0150	0,0177	0,0179
C ₀ = 0,7028 mg/dm³														

Tabela 29. Zestawienie modeli wraz z równaniami i krytycznymi parametrami dla zeolitów A i X

Nazwa modelu	Równanie modelu	Parametr, [jednostka]	Wartość	
			Zeolit A	Zeolit X
Wolborska	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{\beta_a C_0}{q} t - \frac{\beta_a H}{v} \quad (37)$ $\beta_a = \frac{v^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_0 D}{v^2}} - 1 \right) \quad (38)$ <i>C</i> – stężenie końcowe adsorbentu [mg/dm³], <i>C</i>₀ – stężenie początkowe adsorbentu [mg/dm³], <i>β</i>_a – zewnętrzny kinetyczny współczynnik wymiany masy [1/min], <i>β</i>₀ – zewnętrzny współczynnik wymiany masy przy pomijanym współczynniku dyspersji osiowej [1/min], <i>H</i> – wysokość złoża w kolumnie [cm], <i>v</i> – prędkość liniowa przepływu cieczy przez złożo [cm/min], <i>D</i> – współczynnik dyfuzji osiowej [cm²/min], <i>q</i> – maksymalna zdolność adsorpcyjna złoża [mg/dm³], <i>t</i> – czas [min].	<i>q</i> [mg/dm ³]	18,8165	3,8152
		<i>β</i> _a [1/min]	1,1466·10 ⁻²	1,655·10 ⁻²
		<i>R</i> ²	0,6536	0,9767
Bohart-Adams	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{AB} C_0 t - k_{AB} q_{AB} \frac{H}{v} \quad (39)$ <i>C</i> – stężenie końcowe adsorbentu [mg/dm³], <i>C</i>₀ – stężenie początkowe adsorbentu [mg/dm³], <i>k</i>_{AB} – stała Boharta-Adamsa [(dm³/(mg·min))], <i>v</i> – prędkość liniowa przepływu cieczy przez złożo [cm/min], <i>H</i> – wysokość złoża w kolumnie [cm], <i>q</i>_{AB} – maksymalna pojemność adsorpcyjna złoża [mg/dm³].	<i>q</i> [mg/dm ³]	173,5972	34,9041
		<i>k</i> _{AB} [dm ³ /(mg·min)]	6,5591·10 ⁻⁵	4,8208·10 ⁻⁴
		<i>R</i> ²	0,6494	0,9654
Yoon-Nelson	$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN}(t - \tau) \quad (40)$ <i>C</i>₀ – stężenie początkowe adsorbentu [mg/dm³], <i>C</i>_t – stężenie końcowe adsorbentu [mg/dm³], <i>t</i> – czas pracy kolumny [min], <i>k</i>_{YN} – stała Yoon-Nelsona [1/min], <i>τ</i> – czas połowicznego przełamania kolumny [min].	<i>τ</i> [min]	8410,08	1719,97
		<i>k</i> _{YN} [1/min]	4,7165·10 ⁻⁴	3,4249·10 ⁻³
		<i>R</i> ²	0,6500	0,9673



Rysunek 49. Wykresy dopasowania poszczególnych modeli do danych eksperymentalnych uzyskanych w procesie sorpcji dynamicznej na zeolicie typu A i X

Jako pierwszy analizie poddano model Wolborskiej, ponieważ wykazuje szczególnie dobrą korelację z danymi eksperymentalnymi mieszczącymi się w zakresie niskich stężeń (Fila i Kołodyńska, 2023). Zakłada on, że początkowa faza procesu kontrolowana jest przez mechanizm dyfuzji w filmie (Katsigiannis i in., 2015). Otrzymane dane eksperymentalne dotyczą wartości o niewielkim stosunku stężenia rtęci w odbieranym adsorbacie do stężenia początkowego (C/C_0). Maksymalna wartość C/C_0 zarówno dla zeolitu X, jak i A nie przekroczyła 0,03. Zeolity te znacząco różnią się jednak stopniem dopasowania danych eksperymentalnych do modelu tj. współczynnikiem determinacji R^2 , który jest znacznie wyższy dla zeolitu X (0,9767), niż dla zeolitu A (0,6536). Analizując wartości współczynników wnikania masy β_a można stwierdzić, że w przypadku zeolitu X szybkość przenikania masy z fazy ciekłej do powierzchni adsorbentu jest większa, niż w przypadku zeolitu A. Informacja ta jest szczególnie istotna z punktu widzenia ewentualnego skalowania procesu z fazy laboratoryjnej do przemysłowej szczególnie w aspekcie geometrii kolumny, czasu kontaktu oraz szybkości przepływu fazy ciekłej. Należy mieć jednak na względzie fakt występowania znaczących różnic w dopasowaniu modelu w przypadku zeolitu X i A, zatem również porównywanie uzyskanych parametrów między zeolitami może być obarczone błędem.

Kolejny model odnoszący się do niskich wartości ilorazu stężeń C/C_0 i trafnie opisujący szczególnie początek krzywej przebiegu to model zaproponowany przez Boharta-Adamsa. Stopień dopasowania modelu Boharta-Adamsa oraz Yoona-Nelsona zarówno dla zeolitu X, jak i A jest bardzo zbliżone względem siebie. Wynika to z faktu, iż oba modele pod względem matematycznym są do siebie podobne w konsekwencji dając podobną jakość dopasowania, co zostało wyjaśnione przez Chu (2020). W pracy tej potwierdzono również, że model zaproponowany przez Boharta-Adamsa jest odpowiedni dla zakresu niskich stężeń, które występują w otrzymanych w niniejszej pracy wynikach.

Niezależnie jednak od analizowanego modelu, zauważono wyraźną różnicę w wynikach sorpcji uzyskanych dla zeolitu X w porównaniu do zeolitu A. Analizując wyniki krzywych przebiegu dla zeolitu A wyraźnie widać, że są one mniej regularne i nie tak dobrze dopasowane do rozważanych modeli. Wartość współczynnika determinacji R^2 wynosi w przybliżeniu 0,65 biorąc pod uwagę wszystkie modele, natomiast wyniki uzyskane dla zeolitu X wskazują na stopień dopasowania na poziomie 0,97 (przeprowadzając doświadczenie w tych samych warunkach i przy takim samym stężeniu początkowym jonów rtęci w adsorbacie). Brak dopasowania modeli jest konsekwencją skoków stężenia rtęci w efluencie, który widoczny jest na rysunku 49, co może być skutkiem

nierównomiernego przepływu cieczy przez złożę adsorbentu. Zjawisko to widoczne było już na etapie przeprowadzania eksperymentu, podczas którego zauważono, że przepływ adsorbentu przez złożę zeolitu A jest nierównomierny z wyraźną tendencją do przepływu cieczy wzdłuż ścian kolumny z ominięciem centralnej strefy złoża. Podobny problem opisał w pracy Inglezakis i in. (2001), gdzie wystąpiły problemy z niejednorodnym przepływem cieczy przez złożę zeolitu naturalnego (klinoptylolitu) prowadzące do powstania zjawiska tunelowania i zatrzymania cieczy. Okazało się, że miało to związek z nieregularnym kształtem cząstek oraz ich wielkością. Przy bardzo drobnych cząstkach ich upakowanie w kolumnie staje się coraz mniej jednorodne. Dodatkowo cząstki nie posiadające kulistego charakteru powodują większą dyspersję, niż upakowanie kul o zbliżonych do siebie średnicach (Inglezakis i in., 2001). W przypadku przeprowadzonego eksperymentu na zeolicie X i A średnice cząstek wynosiły odpowiednio 2,78 oraz 17,49 nm, co sugeruje że nierównomierne upakowanie kolumny lub kształt ziaren miały dominujący wpływ na przebieg przepływu cieczy w kolumnie.

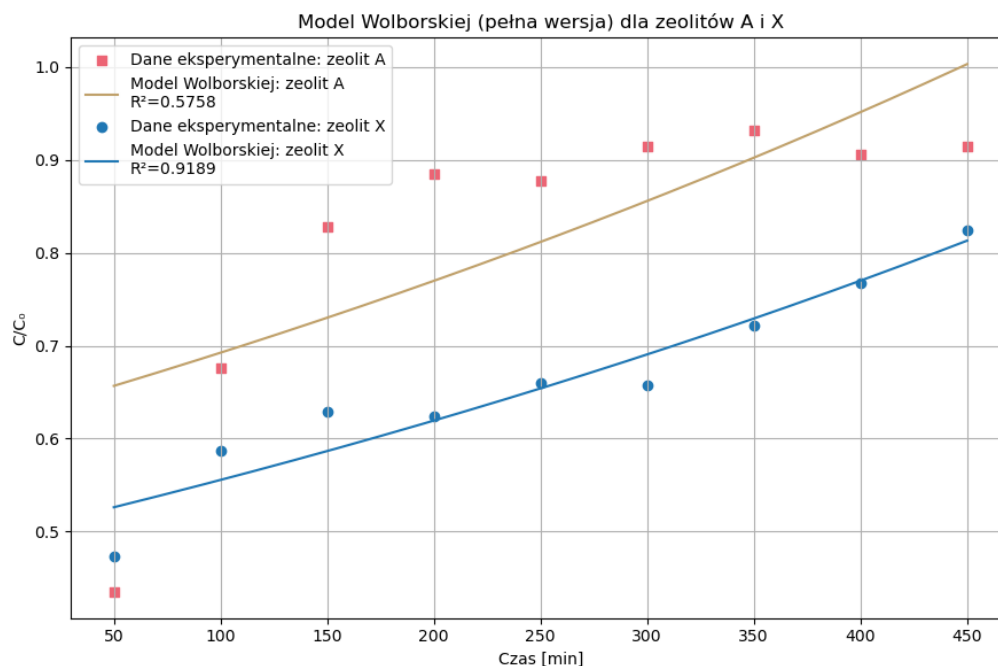
W celu wyeliminowania bądź ograniczenia efektu tunelowania oraz poprawy jednorodności przepływu cieczy przez złożę zeolitowe można rozważyć wprowadzenie kilku modyfikacji. Jedną z nich jest zastosowanie adsorbentu w formie sferycznych cząstek o równej średnicy np. zeolitu granulowanego lub prasowanego. Niezbędny jest jednak wówczas dobór odpowiedniego środka wiążącego, który nie wpłynie negatywnie na właściwości sorpcyjne materiału. Dodatkowo można rozważyć przeprowadzenie eksperymentu ze zmienionym kierunkiem przepływu adsorbentu (z dołu ku górze), co prowadzi do polepszenia kontaktu faz oraz wprowadzenie innego zabezpieczenia (aktualnie stosowano wełnę mineralną) na wyjściu kolumny na przykład przez zastosowanie siatek.

5.5.2 Sorpcja dynamiczna na roztworze rzeczywistym - ścieku z instalacji MOS

Procedura eksperymentu sorpcji rtęci ze ścieków IMOS na kolumnie ze złożem zeolitowym przebiegała w sposób analogiczny do sorpcji na roztworach sztucznych. Jediną różnicę stanowiła mniejsza masa sorbentu (3 g) ze względu na wysoką efektywność uzyskaną w przypadku procesu na roztworach sztucznych oraz wartość stężenia początkowego rtęci, która w przypadku ścieków z IMOS wynosiła 0,1528 mg/dm³. Przepływ cieczy przez kolumnę, objętość odbieranego efluentu oraz sposób pomiaru stężenia rtęci w roztworze pozostawał bez zmian. Otrzymane dane eksperymentalne dopasowano do modelu Wolborskiej, ponieważ charakteryzował się on najlepszym stopniem dopasowania w eksperymencie przeprowadzonym na roztworach modelowych.

Tabela 30. Wyniki eksperymentu sorpcji dynamicznej usuwania rtęci z roztworu ścieków pochodzących z IMOS na złożu zeolitowym oraz kluczowe parametry dla modelu Wolborskiej

ZEOLIT A					
Objętość efluentu [cm³]	5	10	15	20	25
Stężenie rtęci w efluencie[mg/dm³]	0,0665	0,1033	0,1265	0,1352	0,1341
Objętość efluentu [cm³]	30	35	40	45	
Stężenie rtęci w efluencie[mg/dm³]	0,1397	0,1423	0,1384	0,1397	
parametry modelu Wolborskiej					
Parametr, [jednostka]			Wartość		
β_a [1/min]			1,3699·10 ⁻³		
q [mg/dm³]			24,7506		
R^2			0,5758		
ZEOLIT X					
Objętość efluentu [cm³]	5	10	15	20	25
Stężenie rtęci w efluencie [mg/dm³]	0,0724	0,0897	0,0961	0,0954	0,1008
Objętość efluentu [cm³]	30	35	40	45	
Stężenie rtęci w efluencie [mg/dm³]	0,1005	0,1102	0,1173	0,1259	
parametry modelu Wolborskiej					
Parametr, [jednostka]			Wartość		
β_a [1/min]			2,0161·10 ⁻³		
q [mg/dm³]			46,2854		
R^2			0,9189		
C ₀ = 0,1528 mg/dm³					



Rysunek 50. Wykres dopasowania poszczególnych modeli do danych eksperymentalnych uzyskanych w procesie sorpcji dynamicznej na zeolitach typu A i X

Podobnie jak w przypadku roztworów sztucznych, model Wolborskiej wykazał wysoki stopień danych eksperymentalnych uzyskanych dla ścieku z IMOS. Wartość współczynnika determinacji R^2 dla zeolitu X wyniosła 0,9189, natomiast dla zeolitu A 0,5758. Pomimo, że w obu przypadkach uzyskano nieco niższy stopień dopasowania w porównaniu do eksperymentu przeprowadzonego na roztworze sztucznym to krzywa przebiegu zeolitu X wykazywała znacznie lepsze odwzorowanie danych eksperymentalnych w porównaniu do zeolitu A. Niska jakość dopasowania R^2 , jak również obniżona wartość β_a ponownie sugerują na występowanie zjawiska tunelowania, czyli niejednorodnego przepływu cieczy przez złożę, jak miało to miejsce w przypadku adsorpcji rtęci na monokationowych roztworach modelowych.

Podobnie jak w eksperymencie przeprowadzonym na roztworach sztucznych, również adsorpcja rtęci na ścieku rzeczywistym pozostała w zakresie niskich stężeń, co umożliwiło skuteczne zastosowanie modelu Wolborskiej do opisu procesu sorpcji. Wartości C/C_0 wynosiły odpowiednio w przybliżeniu 0,06 dla zeolitu A oraz 0,03 dla zeolitu X. Analiza współczynnika wnikania masy β_a wskazuje na korzystniejsze parametry sorpcyjne dla zeolitu X (β_a równe $2,0161 \cdot 10^{-3}$ [1/min]) i szybszy proces wnikania jonów rtęci z fazy ciekłej

do powierzchni sorbentu, w porównaniu do zeolitu A, dla którego zanotowano wartość β_a wynoszącą $1,3699 \cdot 10^{-3}$ [1/min].

Przeprowadzone badania potwierdzają skuteczność zeolitów (zarówno typu A, jak i X) w usuwaniu rtęci ze ścieków pochodzących z mokrego odsiarczania spalin. Porównując wyniki dla poszczególnych zeolitów można stwierdzić, że wyższą zdolnością adsorpcyjną w badanych układzie charakteryzował się zeolit typu X osiągając ją na poziomie $45,98 \text{ mg/dm}^3$, w porównaniu do zeolitu typu A, którego maksymalna zdolność adsorpcyjna wynosiła $19,54 \text{ mg/dm}^3$. Obliczone parametry otrzymano opierając się na modelu Wolborskiej, który wykazał najwyższy stopień dopasowania do danych eksperymentalnych otrzymanych podczas badania sorpcji na monokationowych roztworach modelowych. Wyniki badań wskazują na możliwość potencjalnego wykorzystania zeolitów jako skutecznych sorbentów rtęci w oczyszczaniu ścieków z sektora energetycznego, w tym pochodzących z instalacji MOS.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W ramach realizacji pracy doktorskiej *Zastosowanie zeolitów otrzymywanych z odpadowych źródeł krzemionki do usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych oraz ścieków z sektora energetycznego* dokonano przeglądu literatury przedmiotu oraz przeprowadzono szereg eksperymentów laboratoryjnych mających na celu otrzymanie materiałów zeolitowych skutecznych w procesie sorpcji jonów rtęci z roztworów wodnych. W ramach przeprowadzonych badań dokonano kompleksowej charakterystyki surowców oraz produktów syntezy z wykorzystaniem nowoczesnych technik analitycznych. Proces syntezy wspomagano narzędziami numerycznymi, co umożliwiło przeprowadzenie go w sposób możliwie jak najbardziej zgodny z założeniami „zielonej chemii”, minimalizując zużycie reagentów oraz negatywny wpływ na środowisko. Otrzymane materiały zeolitowe poddano procesom sorpcji statycznej i dynamicznej w celu oceny skuteczności usuwania rtęci z modelowych roztworów wodnych oraz ścieków rzeczywistych generowanych w IMOS. Ponadto, określono mechanizm procesu sorpcji bazując na dostępnych w literaturze modelach izoterm adsorpcji oraz modelach matematycznych dedykowanych procesom sorpcji dynamicznej z wykorzystaniem kolumny adsorpcyjnej ze złożem stałym.

Weryfikacja celów i hipotez badawczych

Realizacja badań zgodnie z zaplanowanym zakresem umożliwiła osiągnięcie wszystkich założonych celów pracy. Pierwszy cel: *Otrzymywanie zeolitów z odpadów przemysłowych* został w pełni zrealizowany. Opracowano skuteczną procedurę syntezy struktur typu FAU (zeolit X) oraz LTA (zeolit A) opartą na klasycznej metodzie hydrotermicznej. Głównymi substratami wykorzystanymi w procesach syntezy były materiały odpadowe, tj. popiół lotny klasy F oraz frakcja o wysokiej zawartości krzemu pozyskana z termolitycznie przetworzonych paneli fotowoltaicznych. Analiza składu fazowego wykonana metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazała obecność charakterystycznych pików dla zeolitów X i A. W przypadku zeolitu X, który został otrzymany z popiołu lotnego zidentyfikowano piki o wartościach d_{hkl} (Å) wynoszących 14,421; 8,828; 7,530; 5,734 i 3,440, natomiast dla zeolitu A typowe wartości d_{hkl} (Å) były równe 12,588; 8,832; 7,197; 5,560 oraz 3,001. Analiza morfologii przeprowadzona metodą SEM wykazała, że zeolit X tworzy regularne, dobrze ukształtowane kryształy w formie oktaedrycznej, z kolei zeolit A sześciennie kryształy o rozmiarze w zakresie 3-8 μm . Analiza teksturalna (BET) wykazała znaczące różnice między otrzymanymi materiałami. Zeolit X charakteryzował się wysoką powierzchnią właściwą wynoszącą 297,98 m^2/g , oraz średnicą porów równą 2,78 nm, przy czym wartości te dla zeolitu A były równe odpowiednio 17,10 m^2/g oraz 17,49 nm. Zarówno

dla zeolitu X, jak i A uzyskany kształt porów obrazowo porównywany jest do „kałamarza”, natomiast kształt pętli histerezy odpowiada typowi H2 według klasyfikacji IUPAC.

Wniosek: Opracowano skuteczną metodę syntezy hydrotermicznej zeolitów X i A z odpadowych źródeł krzemionki tj. popiołu lotnego i frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego. Otrzymane materiały wykazały pożądane cechy strukturalne i teksturalne, potwierdzone analizami XRD, SEM i BET.

Kolejny cel: *Optymalizacja procesu syntezy zeolitów* zrealizowany został poprzez zastosowanie planu eksperymentalnego DOE oraz identyfikację kluczowych zależności między zmiennymi tj. warunkami procesu, a strukturą materiału. W badaniach wykorzystano pełny dwupoziomowy plan eksperymentalny, dzięki któremu uzyskano kombinację warunków syntezy na dwóch poziomach każdego z czynników (temperatura syntezy, czas reakcji, stężenie i rodzaj środka alkalicznego, stopień rozdrobnienia surowca wyjściowego) oraz dokonano identyfikacji efektów głównych, a także interakcji między zmiennymi. Wyniki eksperymentów wykazały, że jednym z kluczowych czynników determinujących skład fazowy i krystaliczność zeolitów była temperatura. W przypadku zeolitu X jako optymalną wartość wskazano 90 °C, natomiast dla zeolitu A było to 60 °C. Kolejny czynnik – czas syntezy również wniósł istotne informacje w zakresie potencjalnej optymalizacji warunków reakcji. W przypadku zeolitu X wydłużenie czasu reakcji z 9 do 24 godzin znacząco poprawiło jakość uzyskanej struktury, zaś w przypadku zeolitu A nie zauważono istotnej zmiany w składzie fazowym przy skróceniu czasu o połowę. Analiza wpływu środka alkalicznego wykazała, że tylko w przypadku użycia wodorotlenku sodu otrzymano odpowiednie struktury zeolitowe, natomiast stężenie (zmiana w granicach od 2-3 mol/dm³) wpływało na krystaliczność otrzymanych struktur, ale czynnik ten nie został zidentyfikowany jako kluczowy.

Wniosek: Dzięki wykorzystaniu planu eksperymentalnego DOE zoptymalizowano warunki syntezy zeolitów, identyfikując kluczowe czynniki wpływające na ich strukturę i krystaliczność. Największe znaczenie miały temperatura i czas reakcji oraz rodzaj zastosowanego wodorotlenku.

W ramach trzeciego celu badawczego *Ocena ekologiczności procesu* przeprowadzono analizę możliwości wykorzystania przesączu poreakcyjnego – roztworu uzyskanego po reakcji hydrotermicznej – jako alternatywnego substratu w kolejnych cyklach syntez. Głównym założeniem było ograniczenie zużycia reagentów chemicznych (wodorotlenku sodu) oraz zmniejszenie wytwarzanych w procesie ścieków. Wyniki analizy XRD wykazały, że zastąpienie czystego NaOH roztworem posyntezywowym nie pogorszyło znacząco składu

fazowego otrzymanych materiałów. Zarówno w przypadku zeolitu X, jak i A wykazano dominująca obecność fazy typowej dla danego zeolitu. Jedyną różnicę stanowiła obecność faz towarzyszących np. chabazytu w przypadku zeolitu X lub Na-P1 w przypadku zeolitu A. Otrzymane wyniki jednoznacznie potwierdzają, że ponowne wykorzystanie przesączu w kolejnych cyklach syntezy jest skutecznym sposobem ograniczenia zużycia odczynników chemicznych oraz ilości generowanych odpadów ciekłych.

Wniosek: Dzięki ponownemu wykorzystaniu przesączu poreakcyjnego w procesie syntezy ograniczono zużycie odczynników chemicznych i wytwarzanie produktów ubocznych bez istotnego pogorszenia jakości zeolitów. Potwierdzono tym samym ekologiczny charakter procesu zgodny z zasadami zielonej chemii i założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym.

Czwarty cel pracy *Ocena właściwości sorpcyjnych zeolitów* został osiągnięty poprzez przeprowadzenie szczegółowej oceny właściwości sorpcyjnych otrzymanych zeolitów typu A i X w odniesieniu do możliwości usuwania rtęci z modelowych roztworów wodnych. Testy sorpcji zostały przeprowadzone dwiema metodami tj. statyczną oraz dynamiczną, a ich wyniki pozwoliły na określenie mechanizmów sorpcji oraz efektywności obu sorbentów. W eksperymencie statycznym oceniono wpływ takich parametrów jak: pH, czas kontaktu, masa adsorbentu oraz początkowe stężenie rtęci. Wykazano, że efektywność sorpcji znacząco wzrasta w zakresie pH 4–6, osiągając maksimum przy pH = 5,5. Analiza danych eksperymentalnych wykazała, że sorpcja zachodzi głównie poprzez mechanizm wymiany jonowej wspomaganej przez precypitację $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Kinetykę procesu sorpcji analizowano z wykorzystaniem trzech modeli tj., pseudo- pierwszorzędowego, pseudo-drugorzędowego oraz dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Zarówno dla zeolitu X, jak i A najlepszym dopasowaniem do danych eksperymentalnych okazał się model pseudo-drugorzędowy, gdzie wartości współczynników R^2 wynosiły odpowiednio 0,9965 (zeolit A) oraz 0,9687 (zeolit X), co sugeruje, że głównym mechanizmem w układzie jest chemisorpcja. Dodatkowo, model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej również dobrze odwzorowywał dane przyjmując wartości R^2 zbliżone do 0,90, co wskazywało na możliwość udziału mechanizmów kontrolowanych przez transport wewnętrzny w porach sorbentu. Oceny mechanizmów sorpcji dokonano na podstawie analizy izoterm adsorpcji dwuparametrowych (Langmuira, Freundlicha, Dubinina-Raduszkiewicza) oraz trójparametrowych (Sipsa, Totha oraz Redlicha-Petersona). W przypadku zeolitu X najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych zanotowano dla modelu Sipsa ($R^2=0,956$) oraz Dubinina-Raduszkiewicza ($R^2= 0,958$), co sugeruje heterogeniczność powierzchni adsorbenta. Natomiast dla zeolitu A najwyższy stopień dopasowania uzyskał model Langmuira ($R^2= 0,915$) potwierdzający adsorpcję monowarstwową na jednorodnej

powierzchni. Wyniki badań otrzymane na tym etapie pracy wykazały, że uzyskana pojemność sorpcyjna oraz wysoki stopień dopasowania modeli izoterm do danych eksperymentalnych, jak również skuteczność w usuwaniu jonów rtęci z roztworów modelowych w metodzie sorpcji statycznej stanowiły podstawę do przeprowadzenia testów sorpcji z wykorzystaniem metody dynamicznej.

Wniosek: Ocena właściwości sorpcyjnych potwierdziła wysoką skuteczność zeolitów X i A w usuwaniu rtęci z roztworów wodnych, zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych. Analiza mechanizmów sorpcji wykazała dominującą rolę chemisorpcji oraz dopasowanie danych do modeli izoterm Langmuira, Sipsa i Dubinina-Raduszkiewicza, w zależności od typu zeolitu.

Ostatnim celem pracy była *Ocena skuteczności działania zeolitów w odniesieniu do rzeczywistych ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin*. W ramach badań przeprowadzono analizę efektywności sorpcji rtęci z roztworów modelowych i rzeczywistych ścieków przemysłowych (IMOS) przy użyciu otrzymanych wcześniej zeolitów A i X. Eksperyment sorpcji przeprowadzono metodą dynamiczną wykorzystując w tym celu kolumnę wypełnioną złożem zeolitym przez które przepuszczono roztwory adsorbatów ze stałą prędkością przepływu. Przebieg procesu opisano za pomocą trzech modeli kinetycznych: Wolborskiej, Boharta-Adamsa oraz Yoona-Nelsona. Oba zeolity wykazały wysoką skuteczność w usuwaniu jonów rtęci zarówno z roztworów modelowych, jak i ścieków z IMOS. W przypadku roztworów sztucznych model Wolborskiej ze względu na dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi w zakresie niskich wartości C/C_0 okazał się najbardziej adekwatny, szczególnie dla zeolitu X, dla którego współczynnik determinacji R^2 przekraczał 0,97. Dla zeolitu A dopasowanie było znacznie słabsze ($R^2 \approx 0,65$), co wynikało z nierównomiernego przepływu cieczy przez złożę, prowadzącego do efektu tunelowania. Zjawisko to mogło być spowodowane niejednorodnym upakowaniem cząstek w kolumnie oraz ich nieregularnym kształtem. Dla ścieków rzeczywistych model Wolborskiej nadal opisywał przebieg procesu skutecznie, szczególnie dla zeolitu X ($R^2 = 0,9189$), podczas gdy dla zeolitu A uzyskano niższe dopasowanie ($R^2 = 0,5758$), co potwierdza powtarzalność problemu nierównomiernego przepływu.

Wniosek: Eksperyment sorpcji przeprowadzony metodą dynamiczną na rzeczywistych ściekach przemysłowych wykazał, że zeolit X charakteryzuje się wysoką skutecznością usuwania rtęci oraz dobrą zgodnością z modelem Wolborskiej ($R^2 > 0,9$). Zeolit A osiągnął niższą efektywność sorpcji, co przypisuje się nierównomiernemu przepływowi cieczy przez złożę i efektowi tunelowania, związanym z nieregularnym ułożeniem i kształtem cząstek.

Zgromadzone dane eksperymentalne oraz ich interpretacja potwierdziły słuszność wszystkich hipotez badawczych przyjętych w niniejszej pracy oraz pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

Hipoteza 1. *Zastosowanie metod planowania eksperymentu DOE pozwala na przeprowadzenie efektywnych syntez otrzymywania struktur zeolitowych typu X i A z odpadowych źródeł krzemionki oraz dobór optymalnych warunków reakcji.*

- 1) Popiół lotny pochodzący ze spalania węgla kamiennego oraz produkt termolitycznego rozkładu paneli fotowoltaicznych stanowią wartościowy surowiec do otrzymywania struktur zeolitowych typu X i A.
- 2) Wykorzystanie metod planowania eksperymentu DOE, w tym planu PS/DK2⁴ umożliwia przeprowadzenie badań w sposób usystematyzowany z równoczesnym wskazaniem kluczowych zależności między zmiennymi tj. warunkami reakcji, a składem fazowym i stopniem krystaliczności zeolitu.

Hipoteza 2. *Ekologiczność procesu: Cykliczne zastosowanie przesączu alkalicznego w procesie syntezy zeolitów pozwala uzyskać produkty o porównywalnej strukturze do tych, które zostały otrzymane przy użyciu pierwotnego roztworu alkalicznego zgodnie z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym.*

- 3) Badania wykazały na możliwość cyklicznego zastosowania przesączu powstającego w reakcji hydrotermicznej, a także ograniczenie zużycia wodorotlenku sodu, zmniejszenie ilości odpadów oraz zwiększenie efektywności środowiskowej procesu zgodnie z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym i ideą „zielonej chemii”.

Hipoteza 3. *Właściwości sorpcyjne: zeolity typu A oraz X wykazują wysoką efektywność usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych, a struktura i właściwości konkretnego zeolitu zależne są od warunków jego syntezy.*

- 4) Zarówno zeolit A, jak i X wykazały wysoką zdolność usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych wynoszącą ponad 90 %. Zeolit X charakteryzował się wyższą pojemnością sorpcyjną (45,98 mg/g). Zaobserwowano, że właściwości sorpcyjne są zależne od typu zeolitu, co potwierdza związek między strukturą materiału, a jego efektywnością w kontekście usuwania jonów rtęci.

Hipoteza 4. *Wpływ warunków sorpcji na efektywność procesu wraz z identyfikacją jej mechanizmów: Przeprowadzenie testów sorpcji jonów rtęci w warunkach statycznych z uwzględnieniem parametrów takich jak: pH, stężenie adsorbentu, ilość adsorbentu oraz czas*

kontaktu, umożliwia określenie zależności efektywności sorpcji od analizowanych parametrów, dopasowanie modeli adsorpcji do wyników eksperymentalnych oraz identyfikację mechanizmów sorpcji.

- 5) Wyniki testów sorpcji przeprowadzonych w warunkach statycznych na monokationowych roztworach wodnych potwierdziły, że efektywność usuwania rtęci zależy od parametrów takich jak pH, stężenie, ilość adsorbentu i czas kontaktu. Dopasowanie modeli izoterm dwuparametrowych (m.in. Langmuira, Freundlicha, Dubinina-Raduszkiewicza) oraz trójpametrowych (Sipsa, Totha, Redlicha-Petersona) umożliwiło identyfikację mechanizmów sorpcji, wskazując na złożony charakter oddziaływań jonów rtęci z powierzchnią zeolitów.

Hipoteza 5: *Badanie usuwania jonów rtęci ze ścieków rzeczywistych z wykorzystaniem adsorbentów zeolitowych: Zeolity otrzymane z odpadowych źródeł krzemionki mogą być wykorzystane jako skuteczne adsorbenty do usuwania rtęci ze ścieków z instalacji MOS, zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych.*

- 6) Zeolity otrzymane z odpadowych materiałów charakteryzowały się wysoką efektywnością usuwania rtęci ze ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS). Zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych potwierdzono ich działanie sorpcyjne, przy czym zeolit X wykazywał lepsze dopasowanie do modeli procesu sorpcji dynamicznej wskazując tym samym na wyższy potencjał aplikacyjny.

Nowatorskie aspekty pracy oraz kierunek przyszłych badań

Ideą prezentowanej rozprawy było połączenie naukowych badań laboratoryjnych z wiedzą praktyczną przy jednoczesnym zachowaniu zasad zrównoważonego rozwoju, gospodarki o obiegu zamkniętym oraz „zielonej chemii”. To właśnie przyjęte podejście do projektowania i realizacji badań stanowi istotny aspekt innowacyjności niniejszej pracy.

Wykazano, że odpowiedzialne projektowanie procesu badawczego rozpoczyna się już na etapie planowania schematu eksperymentalnego w taki sposób, aby maksymalizować ilość pozyskiwanych informacji przy jednoczesnym ograniczeniu generowania odpadów — zarówno ciekłych (ścieki poreakcyjne), jak i stałych (pozostałości po syntezie). W tym celu zastosowano planowanie eksperymentu w ujęciu statystycznym (DOE) wykorzystując plan PS/DK2⁴, który pozwolił przeprowadzić badania w sposób usystematyzowany, efektywny i rzetelny.

Praca odpowiada również na istotną lukę badawczą, zidentyfikowaną na podstawie szczegółowej analizy literatury przedmiotu. Brakuje bowiem kompleksowych badań łączących sorpcję rtęci prowadzoną równoległe dwiema metodami — statyczną (z analizą izoterm adsorpcji i modelami kinetycznymi) oraz dynamiczną (z interpretacją danych za pomocą matematycznych modeli przepływu). Takie zestawienie pozwala na głębsze zrozumienie mechanizmów usuwania rtęci oraz ocenę efektywności zastosowanych sorbentów.

W badaniach wykorzystano nowoczesne narzędzia obliczeniowe: dopasowania modeli, obliczenia parametrów sorpcyjnych oraz generowanie wykresów wykonano przy użyciu języka programowania Python wraz z dedykowanymi bibliotekami: NumPy, SciPy, Matplotlib oraz scikit-learn, które umożliwiły przeprowadzenie obliczeń numerycznych, dopasowanie modeli matematycznych, wizualizację wyników oraz ocenę jakości dopasowań. Stanowi to przykład skutecznego połączenia nowoczesnych technik obliczeniowych z praktyką badawczą w dziedzinie inżynierii środowiska.

Wybór surowców do syntezy zeolitów również stanowił element koncepcyjnej innowacyjności pracy. Uwzględnia on obecne wyzwania związane z transformacją energetyczną, dlatego autorka zdecydowała się na wykorzystanie odpadów zarówno z sektora energetyki konwencjonalnej (popiół lotny), jak i odnawialnej (produkt termolitycznego rozkładu paneli fotowoltaicznych). Pokazano w ten sposób elastyczność podejścia surowcowego w syntezie struktur zeolitowych, niezależnie od źródła odpadu.

Zwieńczeniem prac badawczych było praktyczne zastosowanie otrzymanych materiałów do usuwania rtęci ze ścieków rzeczywistych pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS), co stanowi kontynuację wcześniejszych zainteresowań naukowych autorki. Problematyka ta została po raz pierwszy poruszona w publikacji: *Synthetic zeolites as potential sorbents of mercury from wastewater occurring during wet FGD processes of flue gas*, opublikowanej w 2018 roku na łamach Journal of Cleaner Production (Czarna i in. 2018).

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie szeregu istotnych wniosków dotyczących zarówno procesu hydrotermicznej syntezy zeolitów, jak i potencjału wykorzystania odpadów o wysokiej zawartości krzemu jako alternatywnych surowców. Mimo, że wszystkie eksperymenty zostały zrealizowane w ramach dostępnej infrastruktury badawczej oraz określonego budżetu, autorka dostrzega szereg możliwości dalszego rozwoju tej tematyki.

Jednym z proponowanych kierunków badań jest optymalizacja sposobu upakowania adsorbentu w kolumnie sorpcyjnej, w celu wyeliminowania efektu tunelowania, który zaobserwowano podczas sorpcji rtęci na zeolicie typu A. Rozważa się zastosowanie adsorbentu w formie granulek o jednakowych rozmiarach, co może przyczynić się do bardziej równomiernego przepływu cieczy przez złożę. Kluczowym zagadnieniem pozostaje jednak dobór odpowiedniego środka wiążącego, który nie wpłynie negatywnie na właściwości sorpcyjne materiału, a także ocena wpływu procesu granulacji na efektywność sorpcji. W tym celu można wykorzystać plan eksperymentalny zaimplementowany w niniejszej pracy, co umożliwi ilościową analizę wpływu wybranych parametrów na przebieg procesu sorpcji dynamicznej.

Kolejnym istotnym obszarem dalszych badań jest analiza efektywności sorbentów w obecności roztworów wielokationowych, zawierających jony towarzyszące, które mogą oddziaływać konkurencyjnie z jonami rtęci. Tego rodzaju eksperymenty nie zostały dotychczas przeprowadzone ze względu na ograniczenia aparaturowe, jednak ich realizacja pozwoliłaby lepiej odzwierciedlić rzeczywiste warunki środowiskowe i przemysłowe.

Planowana jest kontynuacja badań w kierunku poszukiwania i oceny możliwości zagospodarowania ubocznych produktów powstających w sektorze energetyki niekonwencjonalnej. Swoje dalsze działania planuje realizować poprzez aktywny udział w krajowych i międzynarodowych projektach badawczych, których jestem wykonawcą, rozwijając kompetencje w zakresie innowacyjnych metod oczyszczania środowiska z metali ciężkich oraz zrównoważonego wykorzystania zasobów odpadowych.

7. LITERATURA

- Adamczuk, A., i Kołodyńska, D. (2015). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 274, 200–212. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.088>
- Adamczyk, Z., Cempa, M., i Białecka, B. (2022). The Influence of Ultrasound on Fly Ash Zeolitisation Process Efficiency. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 43(4), 427–439. <https://doi.org/10.1080/08827508.2021.1897585>
- Akram Cheema, H., Ilyas, S., Kang, H., i Kim, H. (2024). Comprehensive review of the global trends and future perspectives for recycling of decommissioned photovoltaic panels. *Waste Management*, 174, 187–202. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.11.025>
- Aktar, J. (2021). Batch adsorption process in water treatment. W *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management* (s. 1–24). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00001-4>
- Aldahri, T., Behin, J., Kazemian, H., i Rohani, S. (2016). Synthesis of zeolite Na-P from coal fly ash by thermo-sonochemical treatment. *Fuel*, 182, 494–501. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.019>
- Al-Sulaiti, M. M., Soubra, L., i Al-Ghouti, M. A. (2022). The Causes and Effects of Mercury and Methylmercury Contamination in the Marine Environment: A Review. *Current Pollution Reports*, 8(3), 249–272. <https://doi.org/10.1007/s40726-022-00226-7>
- Al-Yaari, M., Saleh, T. A., i Saber, O. (2021). Removal of mercury from polluted water by a novel composite of polymer carbon nanofiber: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *RSC Advances*, 11(1), 380–389. <https://doi.org/10.1039/D0RA08882J>
- Appiah-Hagan, E., Chen, Y.-W., Yu, X., A. Arteca, G., Pizarro, J., Mercier, L., Wei, Q., i Belzile, N. (2018). Simple and energy-saving modifications of coal fly ash to remove simultaneously six toxic metal cations from mine effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5498–5509. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.048>
- Aquino, T. F. de, Estevam, S. T., Viola, V. O., Marques, C. R. M., Zancan, F. L., Vasconcelos, L. B., Riella, H. G., Pires, M. J. R., Morales-Ospino, R., Torres, A. E. B., Bastos-Neto, M., i Cavalcante, C. L. (2020). CO₂ adsorption capacity of zeolites synthesized from coal fly ashes. *Fuel*, 276, 118143. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118143>

- ASTM C618-12a. (2012). *Standard Specification for Coal Fly Ash And Raw And Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, USA.*
- Bandura, L., Panek, R., Madej, J., i Franus, W. (2021). Synthesis of zeolite-carbon composites using high-carbon fly ash and their adsorption abilities towards petroleum substances. *Fuel*, 283, 119173. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119173>
- Behin, J., Bukhari, S. S., Dehnavi, V., Kazemian, H., i Rohani, S. (2014). Using Coal Fly Ash and Wastewater for Microwave Synthesis of LTA Zeolite. *Chemical Engineering & Technology*, 37(9), 1532–1540. <https://doi.org/10.1002/ceat.201400225>
- Belviso, C. (2018). Ultrasonic vs hydrothermal method: Different approaches to convert fly ash into zeolite. How they affect the stability of synthetic products over time? *Ultrasonics Sonochemistry*, 43, 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.050>
- Belviso, C., Cavalcante, F., Javier Huertas, F., Lettino, A., Ragone, P., i Fiore, S. (2012). The crystallisation of zeolite (X- and A-type) from fly ash at 25°C in artificial sea water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 162, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.028>
- Berkgaut, V., i Singer, A. (1996). High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. *Applied Clay Science*, 10(5), 369–378. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(95\)00033-X](https://doi.org/10.1016/0169-1317(95)00033-X)
- Blanchard, G., Maunaye, M., i Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, 18(12), 1501–1507. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6)
- Blissett, R. S., i Rowson, N. A. (2012). A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel*, 97, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.024>
- Boycheva, S., Marinov, I., Miteva, S., i Zgureva, D. (2020). Conversion of coal fly ash into nanozeolite Na-X by applying ultrasound assisted hydrothermal and fusion-hydrothermal alkaline activation. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15, 100217. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100217>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., i Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

- Bukhari, S. S., Rohani, S., i Kazemian, H. (2016). Effect of ultrasound energy on the zeolitization of chemical extracts from fused coal fly ash. *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.06.031>
- Cardoso, A. M., Horn, M. B., Ferret, L. S., Azevedo, C. M. N., i Pires, M. (2015). Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 287, 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.042>
- Carpenter, A. M. (2018). *Wastewater Regulations and Issues for Coal-Fired Power Plants* (Numer February). IEA Clean Coal Centre. <https://www.iea-coal.org/wastewater-regulations-issues-coal-fired-power-plants-ccc-283/>
- Chaudhary, N., i Balomajumder, C. (2014). Optimization study of adsorption parameters for removal of phenol on aluminum impregnated fly ash using response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 852–859. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.08.016>
- Chen, W., Song, G., Lin, Y., Qiao, J., Wu, T., Yi, X., i Kawi, S. (2022). Synthesis and catalytic performance of Linde-type A zeolite (LTA) from coal fly ash utilizing microwave and ultrasound collaborative activation method. *Catalysis Today*, 397–399, 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.07.022>
- Cho, H., Oh, D., i Kim, K. (2005). A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1–3), 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.019>
- Chowdhury, S., i Das Saha, P. (2011). Comparative Analysis of Linear and Nonlinear Methods of Estimating the Pseudo-Second-Order Kinetic Parameters for Sorption of Malachite Green onto Pretreated Rice Husk. *Bioremediation Journal*, 15(4), 181–188. <https://doi.org/10.1080/10889868.2011.624140>
- Chu, K. H. (2020). Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart-Adams model. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122513. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122513>
- Colvin, N. E., Mahan, P. L., i Harris, J. (2016). Methylmercury Exposure in Women of Childbearing Age and Children. *Workplace Health & Safety*, 64(11), 550–555. <https://doi.org/10.1177/2165079916664102>

- de Boer, J. H. (1958). *The Structure and Properties of Porous Materials* (D. H. Everett i F. S. Stone, Red.; t. 68). Oxford University Press
- Dere Ozdemir, O., i Piskin, S. (2019). A Novel Synthesis Method of Zeolite X From Coal Fly Ash: Alkaline Fusion Followed by Ultrasonic-Assisted Synthesis Method. *Waste and Biomass Valorization*, 10(1), 143–154. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0050-7>
- Divya, A., Adish, T., Kaustubh, P., i Zade, P. S. (2023). Review on recycling of solar modules/panels. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 253, 112151. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112151>
- Domínguez, A., i Geyer, R. (2019). Photovoltaic waste assessment of major photovoltaic installations in the United States of America. *Renewable Energy*, 133, 1188–1200. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.063>
- Duan, P., Yan, C., Zhou, W., i Ren, D. (2016). Development of fly ash and iron ore tailing based porous geopolymer for removal of Cu(II) from wastewater. *Ceramics International*, 42(12), 13507–13518. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.143>
- Dubinín, M. M., i Radushkevich, L. V. (1947). Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Physical Chemistry Section*, 55, 331–333.
- Dudas, M. J., i Warren, X. J. (1987). Submicroscopic Structure and Characteristics of Intermediate Calcium fly Ashes. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 86, 309.
- Dyrektywa 2000/60/WE. (2000). Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej. *Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich*, L 327/1, 275–345. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32000L0060&from=EN>
- Dyrektywa 2006/118/WE. (2006). Dyrektywa 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r. w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu. *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej*, L.372, 19-31. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006L0118&from=EN>
- Dyrektywa 2008/105/UE. (2008). Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy Rady

- 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG i 86/2. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, L 348, 84–97. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/pl/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0105>
- Dyrektywa 2013/39/UE. (2013). *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej*. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, L 226, 1-17 <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/HTML/?uri=CELEX:32013L0039&from=PL>
- Dyrektywa 2010/75/UE. (2010). *Dyrektywa 2010/75/UE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola)*. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, L 334, 17–119. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32010L0075>
- Epa, U., i of Science, O. (2024). *Environmental Assessment for Final Supplemental Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Steam Electric Power Generating Point Source Category*.
- E-PRTR. (2020). *European Pollutant Release and Transfer Register*. European Environment Agency. <https://prtr.eea.europa.eu/#/home>
- European Commission. (2020). *Circular Economy Action Plan*. https://environment.ec.europa.eu/strategy/circular-economy-action-plan_en.
- Ferreira-Rodríguez, N., Castro, A. J., Tweedy, B. N., Quintas-Soriano, C., i Vaughn, C. C. (2021). Mercury consumption and human health: Linking pollution and social risk perception in the southeastern United States. *Journal of Environmental Management*, 282, 111528. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111528>
- Fila, D., i Kołodyńska, D. (2023). Fixed-Bed Column Adsorption Studies: Comparison of Alginate-Based Adsorbents for La(III) Ions Recovery. *Materials*, 16(3), 1058. <https://doi.org/10.3390/ma16031058>
- Freundlich, H. (1907). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57U(1), 385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Gao, M., Yang, L., Yang, S., Jiang, T., Wu, F., i Nagasaka, T. (2022). Simple Aminated Modified Zeolite 4A Synthesized Using Fly Ash and Its Remediation of Mercury Contamination:

- Characteristics and Mechanism. *Sustainability*, 14(23), 15924. <https://doi.org/10.3390/su142315924>
- Gingerich, D. B., Grol, E., i Mauter, M. S. (2018). Fundamental challenges and engineering opportunities in flue gas desulfurization wastewater treatment at coal fired power plants. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4(7), 909–925. <https://doi.org/10.1039/C8EW00264A>
- Goscianska, J., Ptaszkowska-Koniarz, M., Frankowski, M., Franus, M., Panek, R., i Franus, W. (2018). Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 513, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.003>
- Govindan, P., i Fan, Z. (2017). Carrier gas extraction for FGD wastewater treatment. *Power Engineering International*, 25(2), 16–19. <https://www.powerengineeringint.com/2017/02/23/solutions-for-coal-plant-wastewater-treatment/>
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., i Vermeulen, T. (1966). Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212–223. <https://doi.org/10.1021/i160018a011>
- Han, L., Liu, S. G., Dong, X. Z., Liang, J. Y., Li, N. B., i Luo, H. Q. (2019). Construction of an effective ratiometric fluorescent sensing platform for specific and visual detection of mercury ions based on target-triggered the inhibition on inner filter effect. *Journal of Hazardous Materials*, 376, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.021>
- Handke, M. (2008). *Krystalochemia krzemianów* (AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Red.; wydanie dr).
- Hassan, M. M., Ahmad, W., Zareef, M., Rong, Y., Xu, Y., Jiao, T., He, P., Li, H., i Chen, Q. (2021). Rapid detection of mercury in food via rhodamine 6G signal using surface-enhanced Raman scattering coupled multivariate calibration. *Food Chemistry*, 358, 129844. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129844>
- Hermassi, M., Valderrama, C., Font, O., Moreno, N., Querol, X., Batis, N. H., i Cortina, J. L. (2020). Phosphate recovery from aqueous solution by K-zeolite synthesized from fly ash for subsequent valorisation as slow release fertilizer. *Science of The Total Environment*, 731, 139002. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139002>

- Holler, H., i Wirsching, U. J. F. (1985). Zeolite formation from fly ash. *Fortschr. Mineral.*, 63(1), 21–43.
- Hower, J. C., Groppo, J. G., Graham, U. M., Ward, C. R., Kostova, I. J., Maroto-Valer, M. M., i Dai, S. (2017). Coal-derived unburned carbons in fly ash: A review. *International Journal of Coal Geology*, 179, 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.05.007>
- Huang, X., Zhao, H., Hu, X., Liu, F., Wang, L., Zhao, X., Gao, P., i Ji, P. (2020). Optimization of preparation technology for modified coal fly ash and its adsorption properties for Cd²⁺. *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122461. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122461>
- Huber, F., Herzel, H., Adam, C., Mallow, O., Blasenbauer, D., i Fellner, J. (2018). Combined disc pelletisation and thermal treatment of MSWI fly ash. *Waste Management*, 73, 381–391. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.12.020>
- Hui, K. S., i Chao, C. Y. H. (2006). Effects of step-change of synthesis temperature on synthesis of zeolite 4A from coal fly ash. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88(1–3), 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.09.005>
- Inada, M., Tsujimoto, H., Eguchi, Y., Enomoto, N., i Hojo, J. (2005). Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process. *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.02.002>
- Inglezakis, V. J., Lemonidou, M., i Grigoropoulou, H. P. (2001). Liquid holdup and flow dispersion in zeolite packed beds. *Chemical Engineering Science*, 56(17), 5049–5057. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00189-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00189-0)
- Iqbal, A., Sattar, H., Haider, R., i Munir, S. (2019). Synthesis and characterization of pure phase zeolite 4A from coal fly ash. *Journal of Cleaner Production*, 219, 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.066>
- Joshi, M. K., Pant, H. R., Liao, N., Kim, J. H., Kim, H. J., Park, C. H., i Kim, C. S. (2015). In-situ deposition of silver–iron oxide nanoparticles on the surface of fly ash for water purification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 453, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.044>
- Karanac, M., Đolić, M., Veljović, Đ., Rajaković-Ognjanović, V., Veličković, Z., Pavićević, V., i Marinković, A. (2018). The removal of Zn²⁺, Pb²⁺, and As(V) ions by lime activated fly ash and valorization of the exhausted adsorbent. *Waste Management*, 78, 366–378. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.052>

- Katsigiannis, A., Noutsopoulos, C., Mantziaras, J., i Gioldasi, M. (2015). Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon. *Chemical Engineering Journal*, 280, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.109>
- Kecili, R., i Hussain, C. M. (2018). Mechanism of Adsorption on Nanomaterials. W *Nanomaterials in Chromatography* (s. 89–115). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812792-6.00004-2>
- Kim, J. K., i Lee, H. D. (2009). Effects of step change of heating source on synthesis of zeolite 4A from coal fly ash. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(5), 736–742. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.09.055>
- Komisja Europejska. (2017). *Decyzja Wykonawcza Komisji (UE) 2017/1442 z dnia 31 lipca 2017 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do dużych obiektów energetycznego spalania zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 212,* 1–82. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX:32017D1442>
- Kotova, O. B., Shabalin, I. N., Shushkov, D. A., i Kocheva, L. S. (2015). Hydrothermal synthesis of zeolites from coal fly ash. *Advances in Applied Ceramics*, 1–6. <https://doi.org/10.1179/1743676115Y.0000000063>
- Kotova, O., Shabalin, I. L., i Kotova, E. (2016). Phase transformations in synthesis technologies and sorption properties of zeolites from coal fly ash. *Journal of Mining Institute*, 220, 526–531.
- Król, M. (2020). Natural vs. Synthetic Zeolites. *Crystals*, 10(7), 622. <https://doi.org/10.3390/cryst10070622>
- Lagergren, S. , Y. . (1898). Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(1), 1–39.
- Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Lee, S., Seo, Y., Jang, H., Park, K., Baek, J., An, H., i Song, K. (2006). Speciation and mass distribution of mercury in a bituminous coal-fired power plant. *Atmospheric Environment*, 40(12), 2215–2224. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.013>

- Li, L., Fan, M., Brown, R. C., Koziel, J. A., i van Leeuwen, J. (Hans). (2009). Production of a new wastewater treatment coagulant from fly ash with concomitant flue gas scrubbing. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 1430–1437. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.035>
- Lin, K.-L., Lee, T.-C., i Hwang, C.-L. (2015). Effects of sintering temperature on the characteristics of solar panel waste glass in the production of ceramic tiles. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 17(1), 194–200. <https://doi.org/10.1007/s10163-014-0240-3>
- Lin, S., Jiang, X., Zhao, Y., i Yan, J. (2022). Zeolite greenly synthesized from fly ash and its resource utilization: A review. *Science of The Total Environment*, 851, 158182. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158182>
- Lin, Y.-J., i Chen, J.-C. (2021). Resourcization and valorization of waste incineration fly ash for the synthesis of zeolite and applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106549. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106549>
- Liu, K., Tan, Q., Yu, J., i Wang, M. (2023). A global perspective on e-waste recycling. *Circular Economy*, 2(1), 100028. <https://doi.org/10.1016/j.cec.2023.100028>
- Liu, S., Wu, Y., Xu, Z., Lu, S., i Li, X. (2022). Study on characteristics of organic components in condensable particulate matter before and after wet flue gas desulfurization system of coal-fired power plants. *Chemosphere*, 294, 133668. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133668>
- Liu, Y., Yan, C., Zhang, Z., Wang, H., Zhou, S., i Zhou, W. (2016). A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution. *Fuel*, 185, 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.116>
- Lunardi, M. M., Alvarez-Gaitan, J. P., Bilbao, J. I., i Corkish, R. (2018). A Review of Recycling Processes for Photovoltaic Modules. W *Solar Panels and Photovoltaic Materials*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74390>
- Majji, K. R., Kachireddy, V. N. S. R., Kuruva Nandyal, S. K., i Battula, S. R. (2021). Role of Nanomaterials: Enhancing the Adsorption Efficiency of Activated Carbon in Wastewater Treatment. W *Clean Coal Technologies* (s. 215–232). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-68502-7_9
- Makgabutlane, B., Nthunya, L. N., Nxumalo, E. N., Musyoka, N. M., i Mhlanga, S. D. (2020). Microwave Irradiation-Assisted Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash: An

- Optimization Study for a Sustainable and Efficient Production Process. *ACS Omega*, 5(39), 25000–25008. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00931>
- Marhoon, A. A., Hasbullah, S. A., Asikin-Mijan, N., i Mokhtar, W. N. A. W. (2023). Hydrothermal synthesis of high-purity zeolite X from coal fly ash for heavy metal removal: Kinetic and isotherm analysis. *Advanced Powder Technology*, 34(12), 104242. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2023.104242>
- Mazumder, N. A., i Rano, R. (2018). Synthesis and Characterization of Fly Ash Modified Copper Oxide (FA/CuO) for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2281–2286. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.230>
- Mohan, S., i Gandhimathi, R. (2009). Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.104>
- Moser, D., L. F. J., B. M., L. P., i R. T. (2024, Luque, F. J., Bellmann, M., Lenain, P., i Rommens, T. (2024). Advancing Photovoltaic Sustainability and Circularity in Europe. *Horizon Results Booster, European Commission*.
- Murphy, O. P., Vashishtha, M., Palanisamy, P.i Kumar, K. V. (2023). A Review on the Adsorption Isotherms and Design Calculations for the Optimization of Adsorbent Mass and Contact Time. *ACS Omega*, 8(20), 17407–17430. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08155>
- Murukutti, M. K.,i Jena, H. (2022). Synthesis of nano-crystalline zeolite-A and zeolite-X from Indian coal fly ash, its characterization and performance evaluation for the removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from simulated nuclear waste. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127085. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127085>
- Mushtaq, F., Zahid, M., Bhatti, I. A., Nasir, S., i Hussain, T. (2019). Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 240(October 2018), 27–46. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.054>
- Musyoka, N. M., Petrik, L. F., Fatoba, O. O., i Hums, E. (2013). Synthesis of zeolites from coal fly ash using mine waters. *Minerals Engineering*, 53, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.06.019>
- Musyoka, N. M., Petrik, L. F., Gitari, W. M., Balfour, G., i Hums, E. (2012). Optimization of hydrothermal synthesis of pure phase zeolite Na-P1 from South African coal fly ashes.

- Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(3), 337–350.
<https://doi.org/10.1080/10934529.2012.645779>
- Norseth, T., i Clarkson, T. W. (1971). Intestinal Transport of ^{203}Hg -Labeled Methyl Mercury Chloride. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 22(5), 568–577.
<https://doi.org/10.1080/00039896.1971.10665903>
- Ogiermann, K., Hagen, K., Hagen, T., Meyerhoff, J. L., Basabe, J. L., i Vendrup, M. (2012). Treatment of wastewater from the FGD unit. *VGB Powertech*, 125–129.
- Olkuski, T. (2007). Porównanie zawartości rtęci w węglach polskich i amerykańskich. *::Polityka Energetyczna*, 10(2), 603–611.
- Outridge, P. M., Mason, R. P., Wang, F., Guerrero, S., i Heimbürger-Boavida, L. E. (2018). Updated Global and Oceanic Mercury Budgets for the United Nations Global Mercury Assessment 2018. *Environmental Science & Technology*, acs.est.8b01246.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01246>
- Panek, R., Madej, J., Bandura, L., i Słowik, G. (2021). Recycling of Waste Solution after Hydrothermal Conversion of Fly Ash on a Semi-Technical Scale for Zeolite Synthesis. *Materials*, 14(6), 1413. <https://doi.org/10.3390/ma14061413>
- Panitchakarn, P., Laosiripojana, N., Viriya-umpikul, N., & Pavasant, P. (2014). Synthesis of high-purity Na-A and Na-X zeolite from coal fly ash. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64(5), 586–596.
<https://doi.org/10.1080/10962247.2013.859184>
- Park, J.-D., i Zheng, W. (2012). Human Exposure and Health Effects of Inorganic and Elemental Mercury. *Journal of Preventive Medicine & Public Health*, 45(6), 344–352.
<https://doi.org/10.3961/jpmp.2012.45.6.344>
- Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej. (2012). *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/19/UE z dnia 4 lipca 2012 r. w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE)*. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, L 197, 38-71.
- Patterson, H. B. W. (2009). *In Bleaching and Purifying Fats and Oils. Theory and Practice* (R. L. Gary, Red.; 2. wyd.). AOCs Press.
- Płaziński, W., i Rudziński, W. (2011). Kinetyka adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe. Znaczenie równań pseudo-first order oraz pseudo-second order. *Wiadomości chemiczne*, 65, 11–12.

- Polski Komitet Normalizacyjny. (2012). *PN-EN 450-1:2012. Popiół lotny do betonu - Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności. Polski Komitet Normalizacyjny.*
- Powell, K. J., Brown, P. L., Byrne, R. H., Gajda, T., Hefter, G., Sjöberg, S., i Wanner, H. (2005). Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part 1: The Hg^{2+} - Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} aqueous systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 77(4), 739–800. <https://doi.org/10.1351/pac200577040739>
- Pure Appl. Chem. (1976). *IUPAC Reporting Physicosorption Data* (t. 57, s. 603).
- Querol, X., Alastuey, A., López-Soler, A., Plana, F., Andrés, J. M., Juan, R., Ferrer, P., i Ruiz, C. R. (1997). A Fast Method for Recycling Fly Ash: Microwave-Assisted Zeolite Synthesis. *Environmental Science & Technology*, 31(9), 2527–2533. <https://doi.org/10.1021/es960937t>
- Rabaia, M. K. H., Shehata, N., Olabi, V., Abdelkareem, M. A., Semeraro, C., Chae, K.-J., i Sayed, E. T. (2024). Enabling the circular economy of solar PV through the 10Rs of sustainability: Critical review, conceptualization, barriers, and role in achieving SDGs. *Sustainable Horizons*, 11, 100106. <https://doi.org/10.1016/j.horiz.2024.100106>
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej. (2019). *Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych. Dziennik Ustaw*, 2019, poz. 1311.
- Salehabadi, A., Salavati-Niasari, M., i Gholami, T. (2018). Green and facial combustion synthesis of $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ nanostructures; a potential electrochemical hydrogen storage material. *Journal of Cleaner Production*, 171, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.250>
- Sarbak, Z. (2005). *Metody Instrumentalne w badaniach adsorbentów i katalizatorów* (t. 75). Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu.
- Satyam, S., i Patra, S. (2024). Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review. *Heliyon*, 10(9), e29573. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29573>

- Selfa. (2024). *Selfa – Systemy fotowoltaiczne*. Pobrane z <https://www.selfa-pv.com/> [dostęp: 12 stycznia 2025].
- Serafin, J., i Dziejarski, B. (2023). Application of isotherms models and error functions in activated carbon CO₂ sorption processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 354, 112513. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112513>
- Shigemoto, N., Hayashi, H., i Miyaura, K. (1993). Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. *Journal of Materials Science*, 28(17), 4781–4786. <https://doi.org/10.1007/BF00414272>
- Shin, Y.-U., Lim, J., i Hong, S. (2022). Black-TiO₂ based photoelectrochemical oxidation of flue-gas desulfurization wastewater for effective reuse in flow-electrode CDI. *Desalination*, 538, 115899. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115899>
- Sips, R. (1948). On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics*, 16, 490–495.
- Sivalingam, S., i Sen, S. (2018). Rapid ultrasound assisted hydrothermal synthesis of highly pure nanozeolite X from fly ash for efficient treatment of industrial effluent. *Chemosphere*, 210, 816–823. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.091>
- Sodhi, M., Banaszek, L., Magee, C., & Rivero-Hudec, M. (2022). Economic Lifetimes of Solar Panels. *Procedia CIRP*, 105, 782–787. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2022.02.130>
- Szostak, K., Hodacka, G., Długosz, O., Pulit-Prociak, J., i Banach, M. (2022). Sorption of Mercury in Batch and Fixed-Bed Column System on Hydrochar Obtained from Apple Pomace. *Processes*, 10(10), 2114. <https://doi.org/10.3390/pr10102114>
- Ścieżyńska, D., Majewski, M., Nath, S., Bury, D., Jastrzębska, A., Bogacki, J., i Marcinowski, P. (2024). Application of waste iron in wet flue gas desulfurization (WFGD) wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(58), 66090–66102. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-35646-z>
- Tao, J., i Yu, S. (2015). Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 141, 108–124. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.05.005>
- Temkin, M., i Pyzhev, V. (1940). Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physicochimica URSS*, 12, 217–222.

- Tora, M., Karbonowiczek, M., i Tora, B. (2022). Fotowoltaika w Polsce. Stan aktualny i perspektywy. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk*, 1(110), 111–118.
- Toth, J. (1971). State equations of the solid-gas interface layers. *Acta chimica Academiae Scientiarum Hungaricae.*, 69, 311–328.
- Tran, H. N., You, S.-J., Hosseini-Bandegharai, A., i Chao, H.-P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Treviño Rodríguez, K., Sánchez Vázquez, A. I., Ruiz Valdés, J. J., Ibarra Rodríguez, J., Paredes Figueroa, M. G., Porcar García, S., Carda Castelló, J. B., i Álvarez Méndez, A. (2023). Photovoltaic Glass Waste Recycling in the Development of Glass Substrates for Photovoltaic Applications. *Materials*, 16(7), 2848. <https://doi.org/10.3390/ma16072848>
- Ugrina, M., Čeru, T., Nuić, I., i Trgo, M. (2020). Comparative Study of Mercury(II) Removal from Aqueous Solutions onto Natural and Iron-Modified Clinoptilolite Rich Zeolite. *Processes*, 8(11), 1523. <https://doi.org/10.3390/pr8111523>
- Vassilev, S. V., i Vassileva, C. G. (2005). Methods for Characterization of Composition of Fly Ashes from Coal-Fired Power Stations: A Critical Overview. *Energy & Fuels*, 19(3), 1084–1098. <https://doi.org/10.1021/ef049694d>
- Visa, M., Bogatu, C., i Duta, A. (2015). Tungsten oxide – fly ash oxide composites in adsorption and photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 289, 244–256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.053>
- Visa, M., i Duta, A. (2013). TiO₂/fly ash novel substrate for simultaneous removal of heavy metals and surfactants. *Chemical Engineering Journal*, 223, 860–868. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.062>
- Visa, M., Isac, L., i Duta, A. (2012). Fly ash adsorbents for multi-cation wastewater treatment. *Applied Surface Science*, 258(17), 6345–6352. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.035>
- Walek, T. T., Saito, F., i Zhang, Q. (2008). The effect of low solid/liquid ratio on hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash. *Fuel*, 87(15–16), 3194–3199. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.06.006>

- Wang, C.-F., Li, J.-S., Wang, L.-J., i Sun, X.-Y. (2008). Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1-2), 58-64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.028>
- Wang, J., Feng, X., Anderson, C. W. N., Xing, Y., i Shang, L. (2012). Remediation of mercury contaminated sites – A review. *Journal of Hazardous Materials*, 221-222, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.035>
- Wang, N., Chen, J., Zhao, Q., i Xu, H. (2017). Study on preparation conditions of coal fly ash catalyst and catalytic mechanism in a heterogeneous Fenton-like process. *RSC Advances*, 7(83), 52524-52532. <https://doi.org/10.1039/C7RA09925H>
- Wang, S. X., Zhang, L., Li, G. H., Wu, Y., Hao, J. M., Pirrone, N., Sprovieri, F., i Ancora, M. P. (2010). Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(3), 1183-1192. <https://doi.org/10.5194/acp-10-1183-2010>
- Wang, Y., Duan, Y., Yang, L., Zhao, C., Shen, X., Zhang, M., Zhuo, Y., i Chen, C. (2009). Experimental study on mercury transformation and removal in coal-fired boiler flue gases. *Fuel Processing Technology*, 90(5), 643-651. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.10.013>
- Wanigarathna, D. K. J. A., Gao, J., i Liu, B. (2020). Metal organic frameworks for adsorption-based separation of fluorocompounds: a review. *Materials Advances*, 1(3), 310-320. <https://doi.org/10.1039/D0MA00083C>
- Wdowin, M., Wiatros-motyka, M. M., Panek, R., Stevens, L. A., Franus, W., i Snape, C. E. (2014). Experimental study of mercury removal from exhaust gases. *FUEL*, 128, 451-457. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.041>
- Weber, W. J., i Morris, J. C. (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-59. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>
- Weckend, S., Wade, A., i Heath, G. (2016). *End of Life Management: Solar Photovoltaic Panels*. <https://doi.org/10.2172/1561525>
- Wei, Z., Hou, J., i Zhu, Z. (2016). High-aluminum fly ash recycling for fabrication of cost-effective ceramic membrane supports. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, 474-480. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.088>

- Włodarczyk, R. (2022). Analysis of the Photovoltaic Waste-Recycling Process in Polish Conditions—A Short Review. *Sustainability*, 14(8), 4739. <https://doi.org/10.3390/su14084739>
- Yang, L., Qian, X., Yuan, P., Bai, H., Miki, T., Men, F., Li, H., i Nagasaka, T. (2019). Green synthesis of zeolite 4A using fly ash fused with synergism of NaOH and Na₂CO₃. *Journal of Cleaner Production*, 212, 250–260. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.259>
- Yaping, Y., Xiaoqiang, Z., Weilan, Q., i Mingwen, W. (2008). Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash. *Fuel*, 87(10–11), 1880–1886. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.002>
- Yu, H. F., Hasanuzzaman, Md., Rahim, N. A., Amin, N., i Nor Adzman, N. (2022). Global Challenges and Prospects of Photovoltaic Materials Disposal and Recycling: A Comprehensive Review. *Sustainability*, 14(14), 8567. <https://doi.org/10.3390/su14148567>
- Yu, J., Yang, Y., Chen, W., Xu, D., Guo, H., Li, K., i Liu, H. (2016). The synthesis and application of zeolitic material from fly ash by one-pot method at low temperature. *Green Energy & Environment*, 1(2), 166–171. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.07.002>
- Zaimee, M. Z. A., Sarjadi, M. S., i Rahman, M. L. (2021). Heavy Metals Removal from Water by Efficient Adsorbents. *Water*, 13(19), 2659. <https://doi.org/10.3390/w13192659>
- Zapatoczná-Sytek, G. (2005). AAC of fly ash in the strategy of sustainable development. W: M. C. Limbachiya & J. J. Roberts (red.), *Proceedings of the 4th International Conference on Autoclaved Aerated Concrete* (s. 257).
- Zapatoczná-Sytek, G., Łaskawiec, K., Gębarowski, P., Małolepszy, J., i Szymczak, J. (2013). *Popioły lotne nowej generacji do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego*. Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych.
- Zhang, L., Wang, S., Wu, Q., Wang, F., Lin, C.-J., Zhang, L., Hui, M., Yang, M., Su, H., i Hao, J. (2016). Mercury transformation and speciation in flue gases from anthropogenic emission sources: a critical review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(4), 2417–2433. <https://doi.org/10.5194/acp-16-2417-2016>
- Zhang, M., Zhang, H., Xu, D., Han, L., Niu, D., Tian, B., Zhang, J., Zhang, L., i Wu, W. (2011). Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash

by a fusion method. *Desalination*, 271(1–3), 111–121.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.021>

Zhao, L., Zhang, Z., Liu, Y., Wei, J., Liu, Q., Ran, P., i Li, X. (2020). Fibrous strips decorated with cleavable aggregation-induced emission probes for visual detection of Hg²⁺. *Journal of Hazardous Materials*, 385, 121556.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121556>

Zhuang, X. Y., Chen, L., Komarneni, S., Zhou, C. H., Tong, D. S., Yang, H. M., Yu, W. H., i Wang, H. (2016). Fly ash-based geopolymer: Clean production, properties and applications. *Journal of Cleaner Production*, 125, 253–267.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.019>

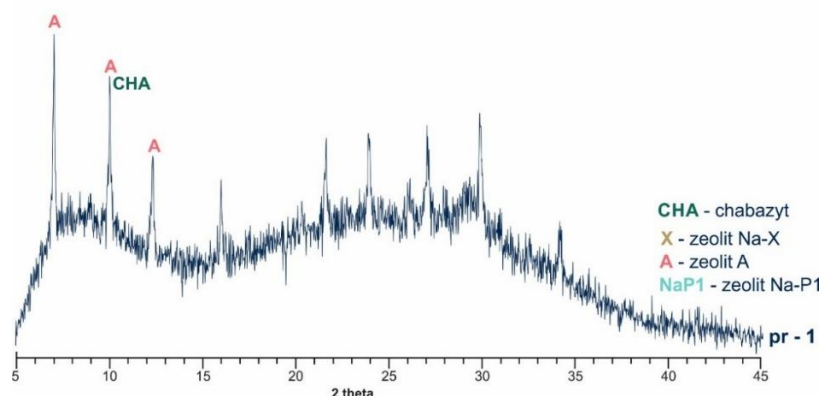
Rysunek 1. Koncepcja i przebieg badań pracy doktorskiej.....	15
Rysunek 2. Transformacja i redukcja rtęci w urządzeniach kontroli emisji zanieczyszczeń powietrza w elektrowniach węglowych (Zhang i in., 2016).....	21
Rysunek 3. Budowa ziarna popiołu lotnego (Dudas i Warren, 1987).....	29
Rysunek 4. Metody oczyszczania ścieków z wykorzystaniem popiołu lotnego	31
Rysunek 5. Model glinokrzemianowy powierzchni popiołu lotnego (Visa i Duta, 2013).....	32
Rysunek 6. Budowa panelu fotowoltaicznego (Selfa, 2024)	35
Rysunek 7. Tworzenie potencjalnej wartości poprzez kompleksowe zarządzanie wycofanymi z eksploatacji modułami PV (Weckend i in., 2016)	37
Rysunek 8. Kumulacja odpadów modułów PV dla 5 wiodących krajów w 2050 roku (Weckend i in., 2016).....	38
Rysunek 9. Wpływ temperatury na efektywność adsorpcji fizycznej (a) oraz chemicznej (b) – opracowanie własne na podstawie (Zaimie i in., 2021).....	48
Rysunek 10. Wykres zależności efektywności adsorpcji w zależności od ciśnienia dla systemu sorpcji statycznej (Zaimie i in., 2021).....	48
Rysunek 11. Szkielet zeolitu z grupy faujasytu (Handke, 2008)	51
Rysunek 12. Uproszczony schemat syntezy hydrotermicznej zeolitu z popiołu lotnego (Lin i in., 2022).....	53
Rysunek 13. Uproszczony schemat dwustopniowej syntezy hydrotermicznej (Lin i in., 2022)	54
Rysunek 14. Schemat syntezy zeolitu z popiołu lotnego z wykorzystaniem metody hydrotermicznej wspomaganej fuzją alkaliczną	58
Rysunek 15. Ogólny schemat ilustrujący sposób przeprowadzenia eksperymentu z wykorzystaniem przesączu alkalicznego jako substratu reakcji otrzymywania zeolitu X z popiołu lotnego	72
Rysunek 16. Schemat przeprowadzenia eksperymentu sorpcji metodą statyczną z uwzględnieniem poszczególnych czynników wpływających na proces wraz z warunkami procesu	77
Rysunek 17. Ogólny schemat autorskiego stanowiska badawczego eksperymentu sorpcji rtęci metodą dynamiczną.....	78
Rysunek 18. Zdjęcia makroskopowe surowców użytych do syntez zeolitów a) popiół lotny – CFA oraz b) frakcja o wysokiej zawartości krzemu otrzymana z termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego – P2	79
Rysunek 19. Dyfraktogram rentgenowski popiołu lotnego wykorzystanego do syntez zeolitów	81
Rysunek 20. Mikrofotografie SEM z analizą EDS popiołu z węgla kamiennego wykorzystanego do syntez zeolitów	81
Rysunek 21. Rozkład wielkości cząstek dla próbki popiołu lotnego.....	82
Rysunek 22. Dyfraktogram rentgenowski frakcji szkła wydzielonej z termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego	83
Rysunek 23. Mikrofotografia SEM (a), mapa rozkładu pierwiastków (b) oraz widmo składu chemicznego (c) frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego.....	84
Rysunek 24. Rozkład wielkości cząstek dla frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego – głównego substratu syntezy zeolitu A	85
Rysunek 25. Dyfraktogramy rentgenowskie zeolitów X (próbki nr 13 i 21) uzyskanych w syntezie hydrotermicznej.....	87

Rysunek 26. Dyfraktogramy rentgenowskie zeolitów X (próbki nr 1, 17 19, 47) uzyskanych w syntezie hydrotermicznej.....	88
Rysunek 27. Morfologia kryształów zeolitu typu X (a) , mapa rozkładu pierwiastków (b) oraz widmo składu chemicznego (c)	89
Rysunek 28. Rozkład wielkości cząstek dla zeolitu X.....	91
Rysunek 29. Izotermy adsorpcji/desorpcji N ₂ dla zeolitu X	92
Rysunek 30. Schemat blokowy syntezy zeolitów NaX-1 oraz NaX-2 z wykorzystaniem przesączu	93
Rysunek 31. Dyfraktogramy rentgenowskie porównujące skład fazowy zeolitów NaX-1 oraz NaX-2	93
Rysunek 32. Dyfraktogramy rentgenowskie zeolitu Na-P1 wraz z warunkami syntezy hydrotermicznej.....	96
Rysunek 33. Dyfraktogramy rentgenowskie zeolitu A z domieszkami zeolitu Na-P1 wraz z warunkami syntezy hydrotermicznej.....	97
Rysunek 34. Morfologia kryształów zeolitu typu A (a) , mapa rozkładu pierwiastków (b) oraz widmo składu chemicznego (c)	98
Rysunek 35. Rozkład wielkości cząstek dla zeolitu A otrzymanego z termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego	100
Rysunek 36. Izotermy adsorpcji/desorpcji N ₂ dla zeolitu A	101
Rysunek 37. Schemat syntezy zeolitu A z przesączu	102
Rysunek 38. Dyfraktogramy rentgenowskie porównujące skład fazowy zeolitów A-1 oraz A-2 otrzymanych odpowiednio z użyciem NaOH i przesączu poreakcyjnego	102
Rysunek 39. Efektywność usuwania rtęci z roztworu wodnego w zależności od wartości pH wraz z warunkami prowadzenia eksperymentu	104
Rysunek 40. Wykres specjacji rtęci w zależności od pH	106
Rysunek 41. Efektywność procesu sorpcji rtęci w zależności od czasu kontaktu	108
Rysunek 42. Modele kinetyczne pierwszo- i drugorzędowe wraz z parametrami dla zeolitu X	110
Rysunek 43. Modele kinetyczne pierwszo- i drugorzędowe wraz z parametrami dla zeolitu A	111
Rysunek 44. Modele kinetyczne dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej dla zeolitów X i A	112
Rysunek 45. Efektywność procesu sorpcji rtęci w zależności od masy adsorbentu.....	113
Rysunek 46. Porównanie modeli izoterm adsorpcji dwu- i trójparametrowych dla zeolitu typu A.....	114
Rysunek 47. Porównanie modeli izoterm adsorpcji dwu- i trójparametrowych dla zeolitu typu X	115
Rysunek 48. Schemat stanowiska badawczego sorpcji dynamicznej wraz z podstawowymi parametrami.....	122
Rysunek 49. Wykresy dopasowania poszczególnych modeli do danych eksperymentalnych uzyskanych w procesie sorpcji dynamicznej na zeolicie typu A i X.....	126
Rysunek 50. Wykres dopasowania poszczególnych modeli do danych eksperymentalnych uzyskanych w procesie sorpcji dynamicznej na zeolitach typu A i X.....	130

Tabela 1. Przykładowe parametry i skład ścieków z IMOS (Ogiermann i in., 2012)	24
Tabela 2. BAT-AEL dla bezpośrednich zrzutów do odbiornika wodnego z oczyszczania spalin (BAT-AEL, 2017).....	26
Tabela 3. Klasyfikacja popiołów według normy ASTM C618-12A (ASTM C618-12A) ..	28
Tabela 4. Skład chemiczny (średni i graniczny) popiołów lotnych z węgla kamiennego i brunatnego (% mas.) (Zapatoczna-Sytek, 2005)	29
Tabela 5. Skład chemiczny popiołów lotnych z wybranych krajów (Mushtaq i in., 2019)	30
Tabela 6. Zastosowanie adsorbentów z popiołów lotnych do usuwania jonów metali ciężkich (Mushtaq i in., 2019).....	33
Tabela 7. Główny skład pierwiastkowy systemów PV (Domínguez i Geyer, 2019).....	36
Tabela 8. Dziesięć zasad zrównoważonego rozwoju i cele gospodarki o obiegu zamkniętym w obszarze fotowoltaiki (Rabaia i in., 2024)	39
Tabela 9. Porównanie różnych typów adsorbentów z uwzględnieniem efektywności, łatwości syntezy, aspektów ekonomicznych, zdolności do regeneracji i wpływu na środowisko (Satyam i Patra, 2024)	43
Tabela 10. Zestawienie głównych różnic pomiędzy adsorpcją fizyczną i chemiczną (Zaimee i in., 2021).....	44
Tabela 11. Zestawienie równań izoterm adsorpcji wraz z parametrami	45
Tabela 12. Klasyfikacja zeolitów (Handke, 2008).....	50
Tabela 13. Podstawowe cechy zeolitów typu D6R (Handke, 2008).....	51
Tabela 14. Porównanie warunków syntezy i uzyskanych typów zeolitu w syntezach hydrotermicznych (Salehabadi i in., 2018).....	55
Tabela 15. Porównanie metod syntezy zeolitów z popiołów lotnych (Yang i in., 2019)	61
Tabela 16. Matryca planu PS/DK2 ⁴	65
Tabela 17. Wartości czynników wejściowych syntezy zeolitu X	68
Tabela 18. Macierz planu PS/DK 2 ⁴ dla zeolitu X	68
Tabela 19. Wartości parametrów syntezy zeolitu A.....	70
Tabela 20. Macierz planu PS/DK 2 ⁴ dla zeolitu A	70
Tabela 21. Analiza składu chemicznego popiołu lotnego w przeliczeniu na tlenki	80
Tabela 22. Analiza składu chemicznego frakcji wyodrębnionej z termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego w przeliczeniu na tlenki	83
Tabela 23. Analiza składu chemicznego zeolitu X w przeliczeniu na tlenki	90
Tabela 24. Parametry teksturalne zeolitu typu X	91
Tabela 25. Analiza składu chemicznego zeolitu A w przeliczeniu na tlenki	99
Tabela 26. Parametry teksturalne zeolitu typu A	100
Tabela 27. Modele izoterm dwu- oraz trójparametrowe wraz z wartościami parametrów dla zeolitów typu X i A	116
Tabela 28. Wartości stężeń rtęci poszczególnych porcji cieczy (5 cm ³) odbieranych na wyjściu z kolumny adsorpcyjnej po przejściu przez złożo zeolitowe.....	124
Tabela 29. Zestawienie modeli wraz z równaniami i krytycznymi parametrami dla zeolitów A i X.....	125
Tabela 30. Wyniki eksperymentu sorpcji dynamicznej usuwania rtęci z roztworu ścieków pochodzących z IMOS na złożu zeolitym oraz kluczowe parametry dla modelu Wolborskiej	129

Załącznik A

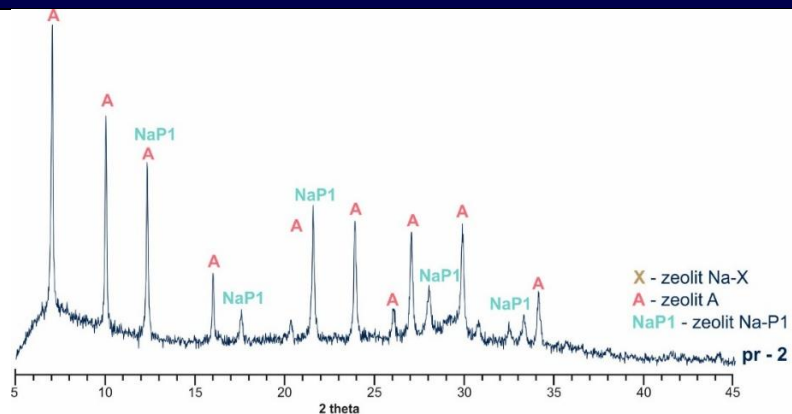
PRÓBKA NR 1



dla próbki nr 1

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
60	72	2,0	5	0,5	10

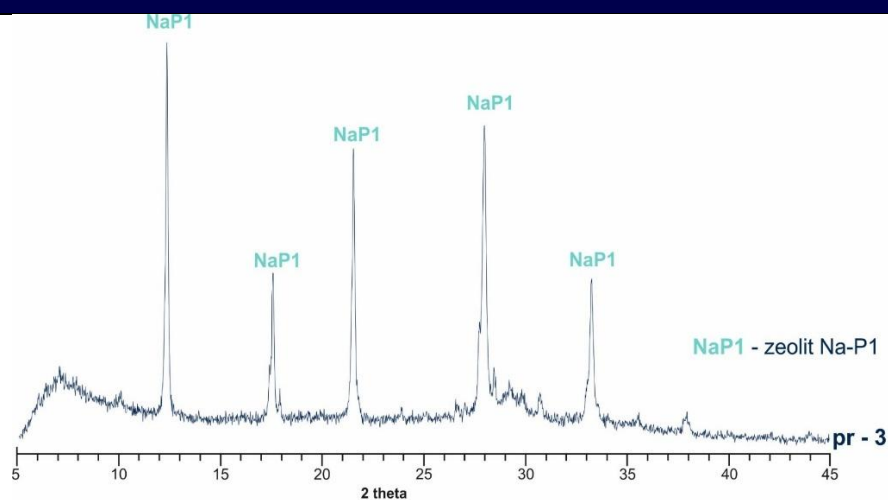
PRÓBKA NR 2



dla próbki nr 2

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
60	144	2.0	5	0.5	10

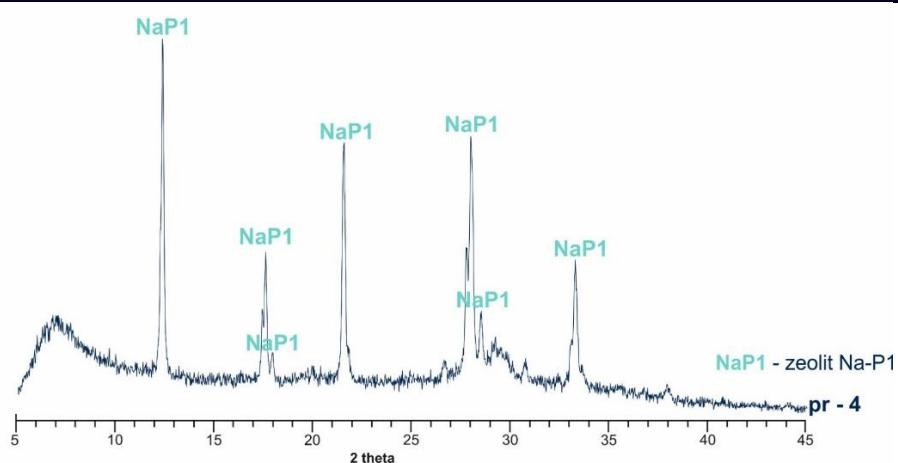
PRÓBKA NR 3



dla próbki nr 3

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
90	72	2,0	5	0,5	10

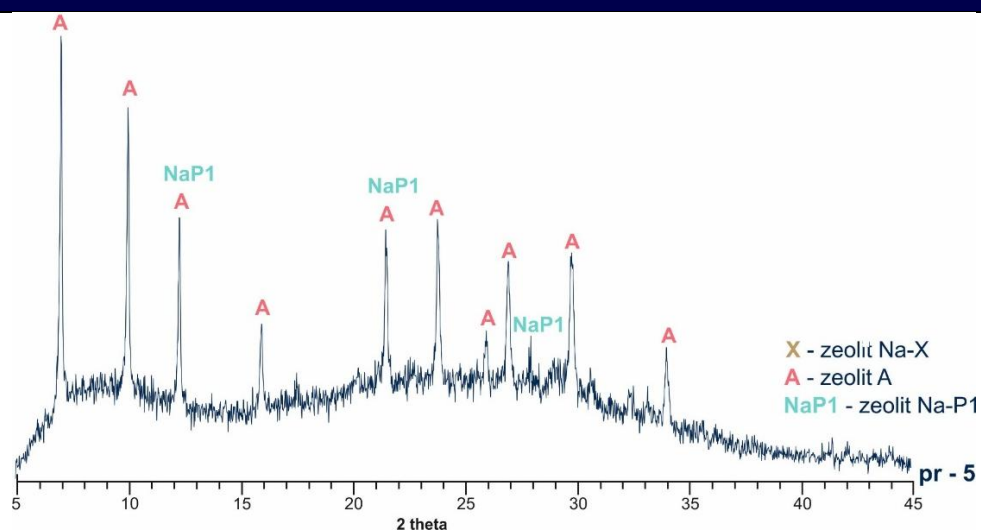
PRÓBKA NR 4



dla próbki nr 4

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
90	144	2,0	5	0,5	10

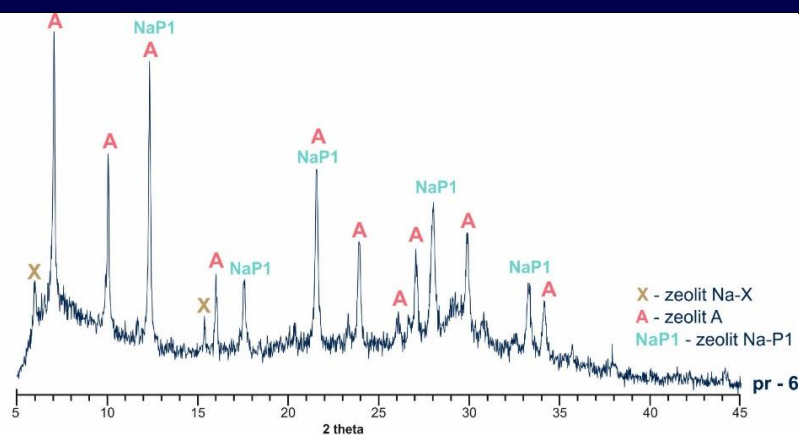
PRÓBKA NR 5



dla próbki nr 5

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
60	72	2,0	10	0,5	10

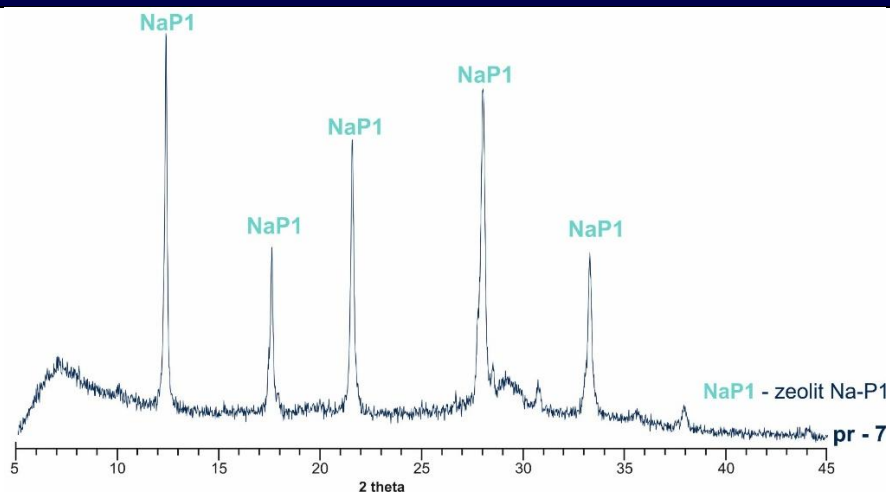
PRÓBKA NR 6



dla próbki nr 6

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
60	144	2,0	10	0,5	10

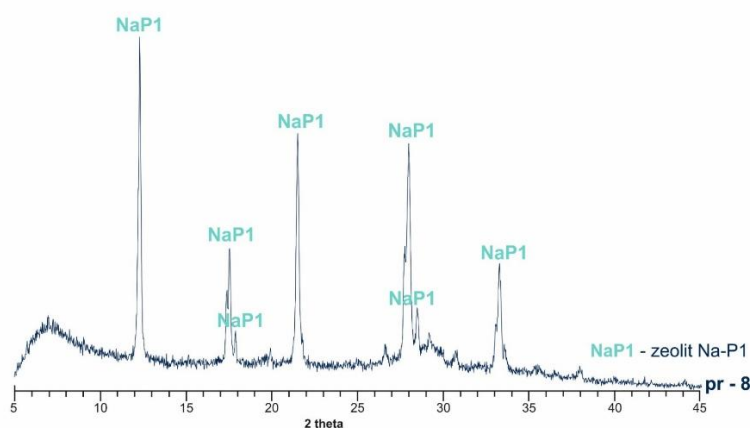
PRÓBKA NR 7



dla próbki nr 7

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
90	72	2,0	10	0,5	10

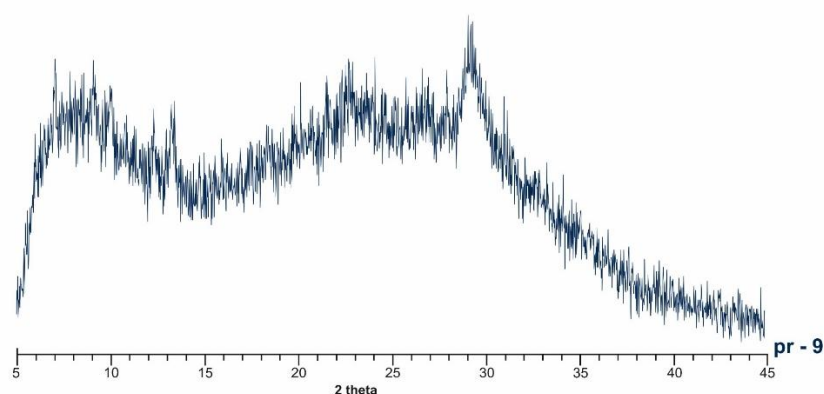
PRÓBKA NR 8



dla próbki nr 8

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
90	144	2,0	10	0,5	10

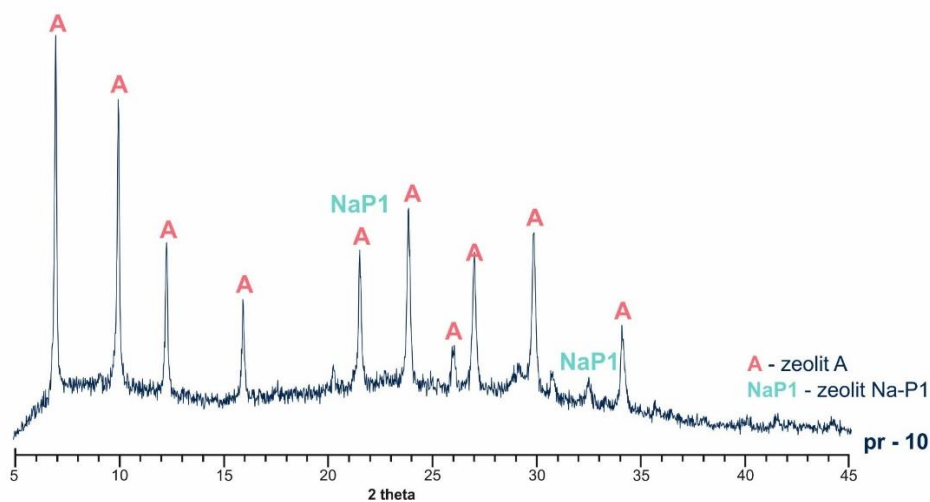
PRÓBKA NR 9



dla próbki nr 9

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
60	72	3,0	5	0,5	10

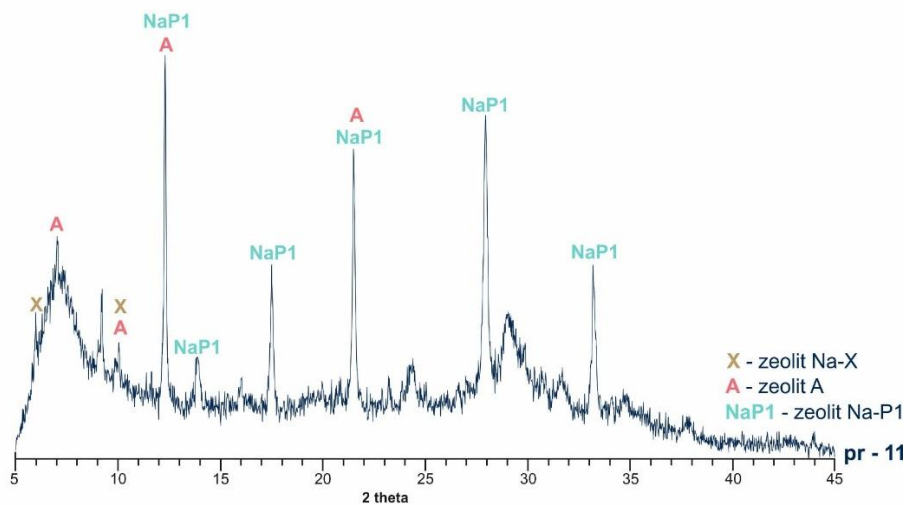
PRÓBKA NR 10



dla próbki nr 10

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
60	144	3,0	5	0,5	10

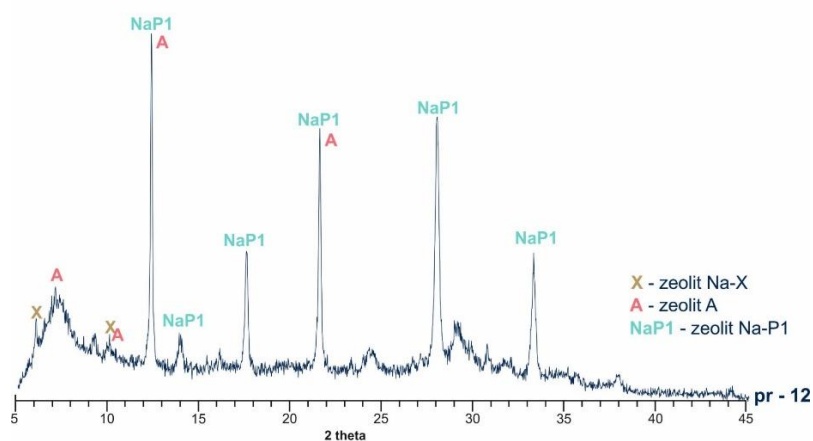
PRÓBKA NR 11



dla próbki nr 11

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
90	72	3,0	5	0,5	10

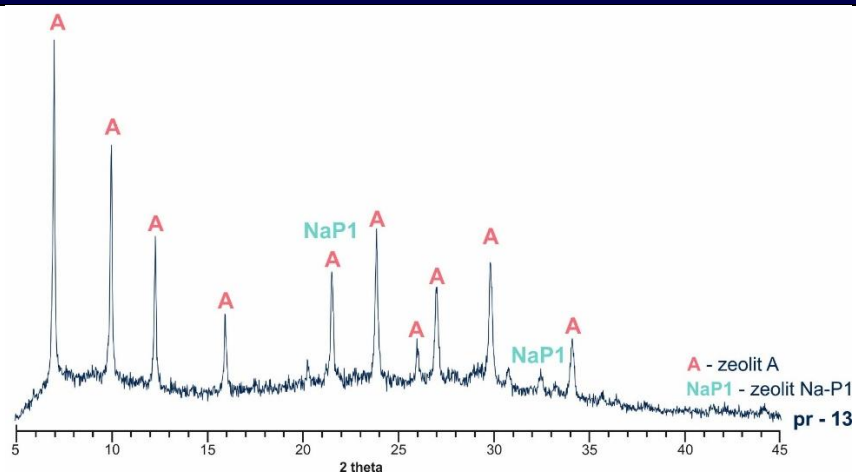
PRÓBKA NR 12



dla próbki nr 12

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
90	144	3,0	5	0,5	10

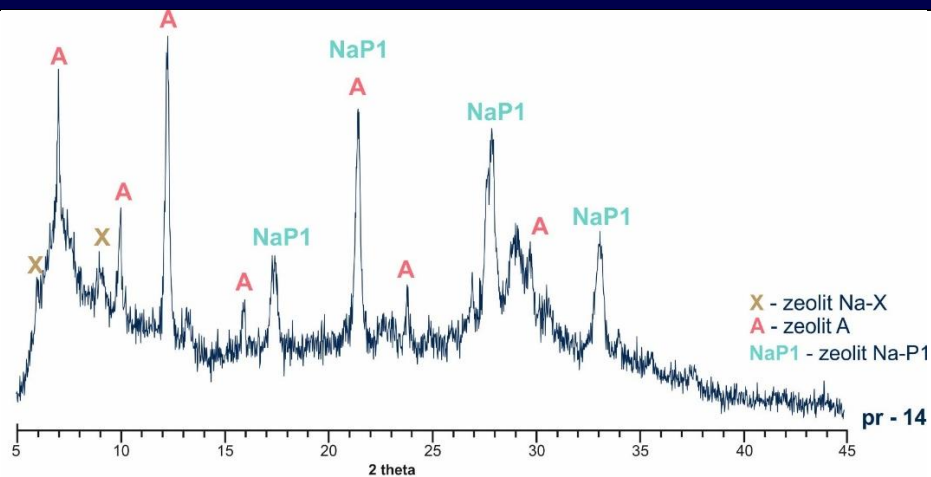
PRÓBKA NR 13



dla próbki nr 13

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
60	72	3,0	10	0,5	10

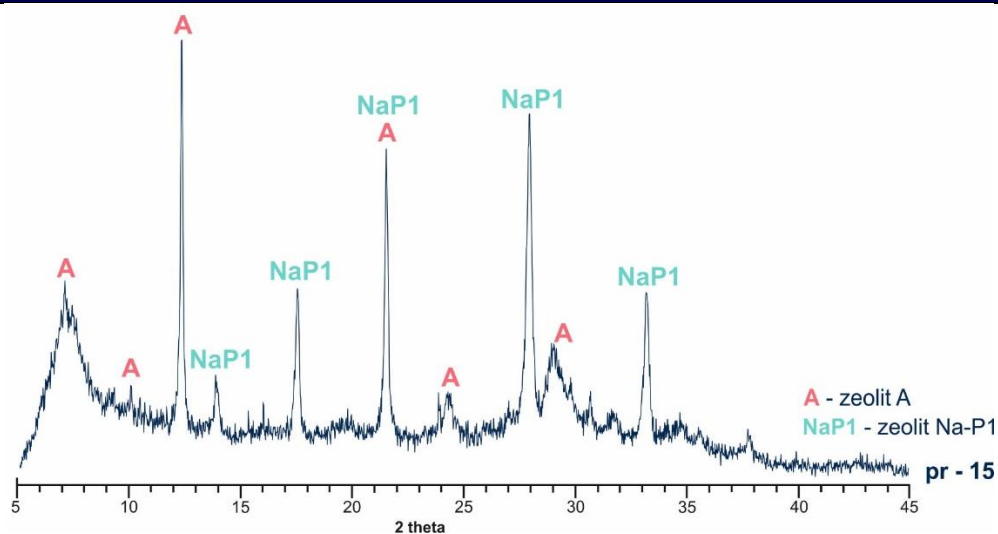
PRÓBKA NR 14



dla próbki nr 14

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
60	144	3,0	10	0,5	10

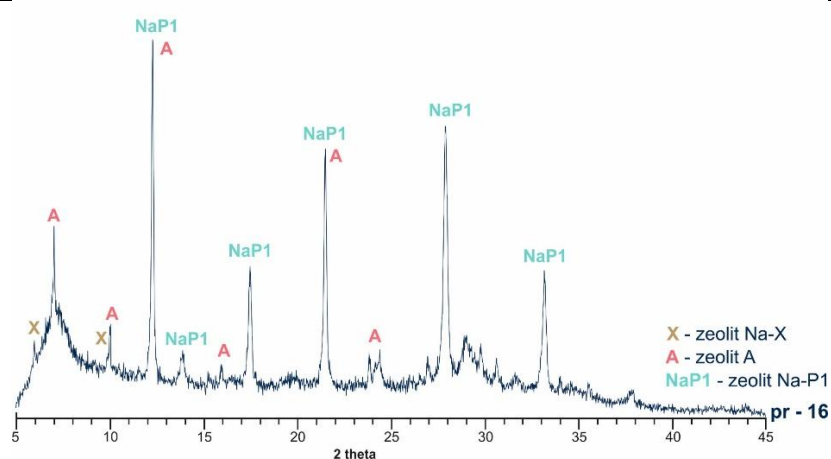
PRÓBKA NR 15



dla próbki nr 15

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Stopień zmielenia frakcji panelu, czas mielenia w młynie kulowym [min]	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
90	72	3,0	10	0,5	10

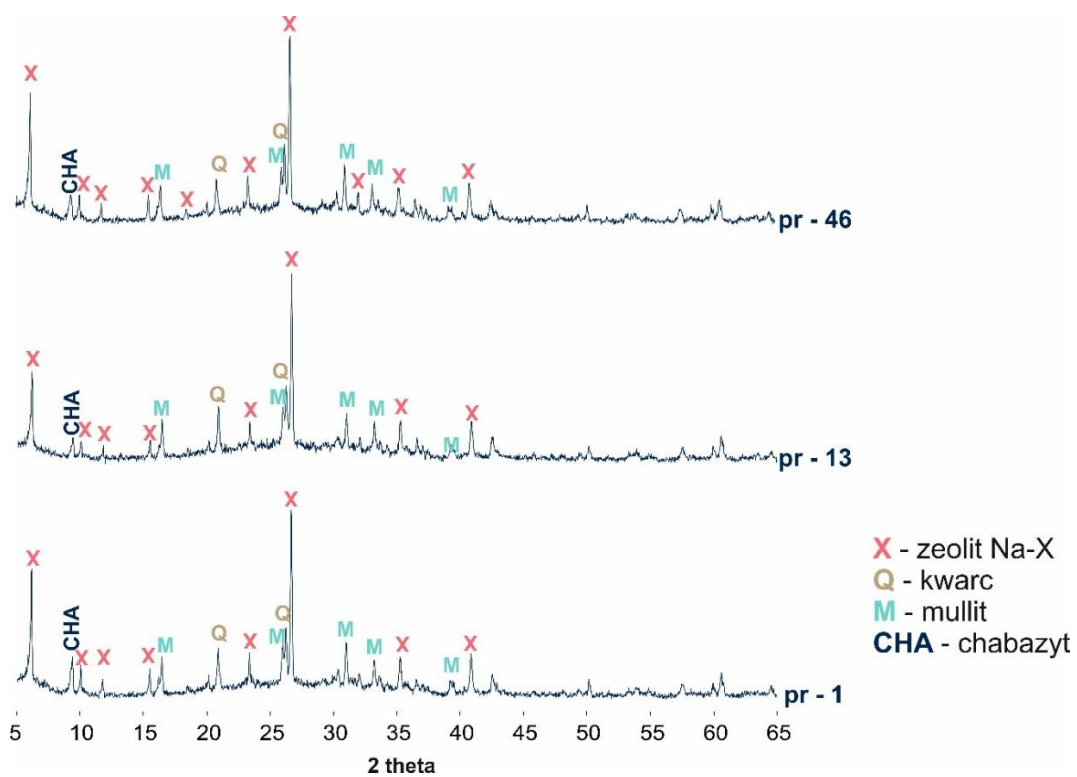
PRÓBKA NR 16



dla próbki nr 16

Temperatura [°C]	Czas [h]	Stężenie NaOH [mol/dm ³]	Wielkość cząstek frakcji zużytego panelu fotowoltaicznego	Masa folii aluminiowej [g]	Masa frakcji termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego [g]
90	144	3,0	10	0,5	10

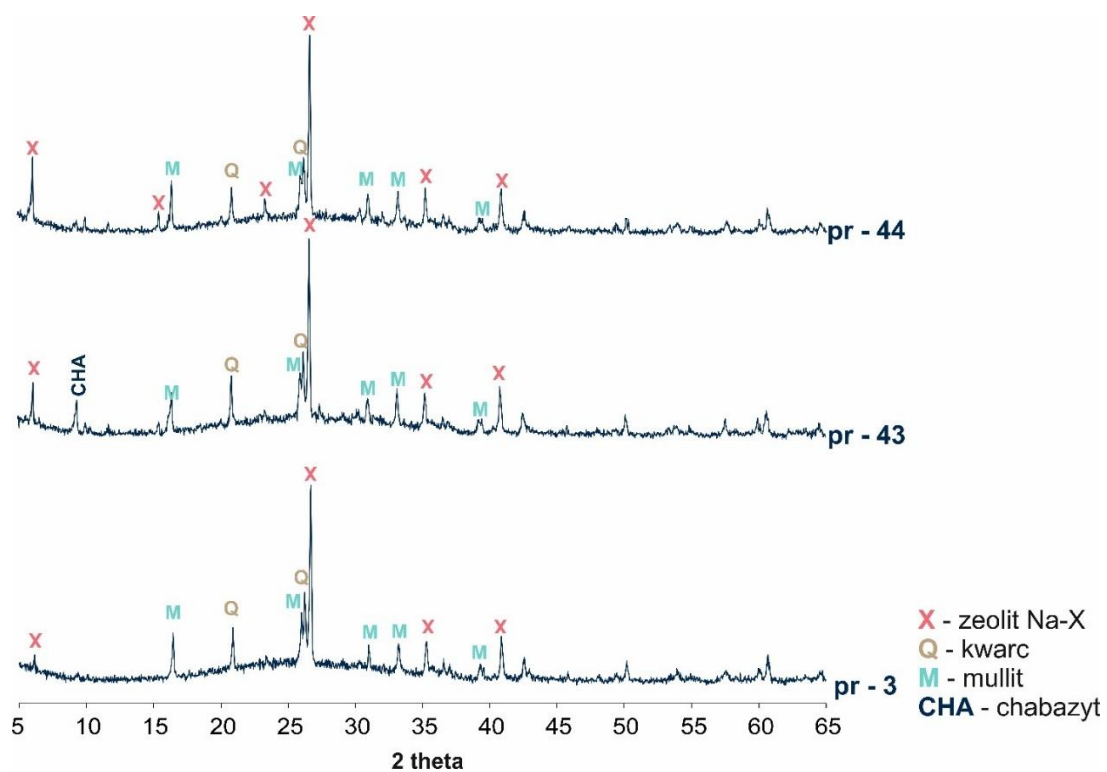
PRÓBK NR 1, 13, 46



dla próbek nr 1, 13, 46

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
90	9	NaOH	3	10

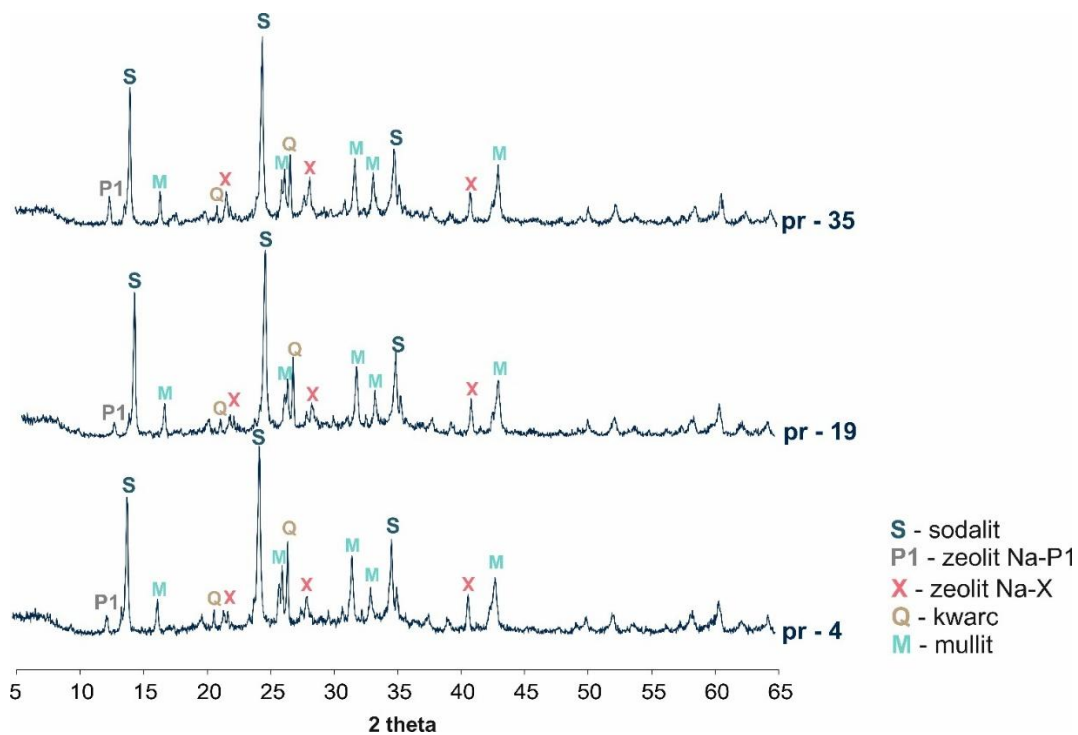
PRÓBK NR 3, 43, 44



dla próbek nr 3, 43, 44

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
90	24	NaOH	2	10

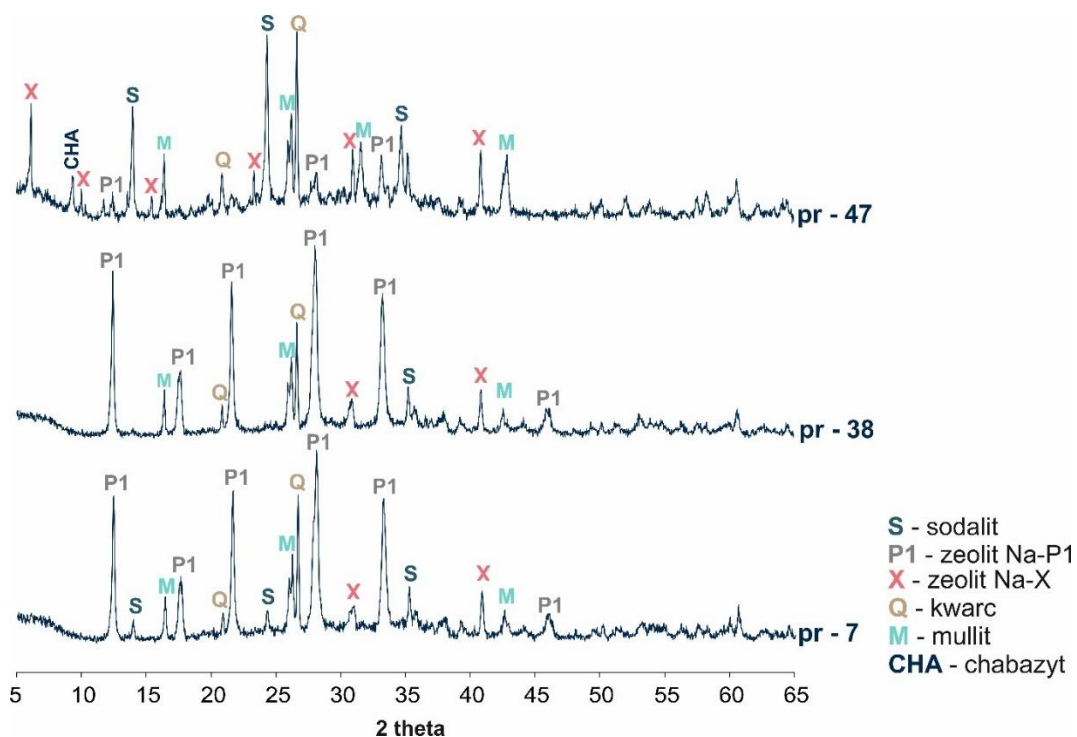
PRÓBK NR 4, 19,35



dla próbek nr 4, 19, 35

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
110	24	NaOH	3	10

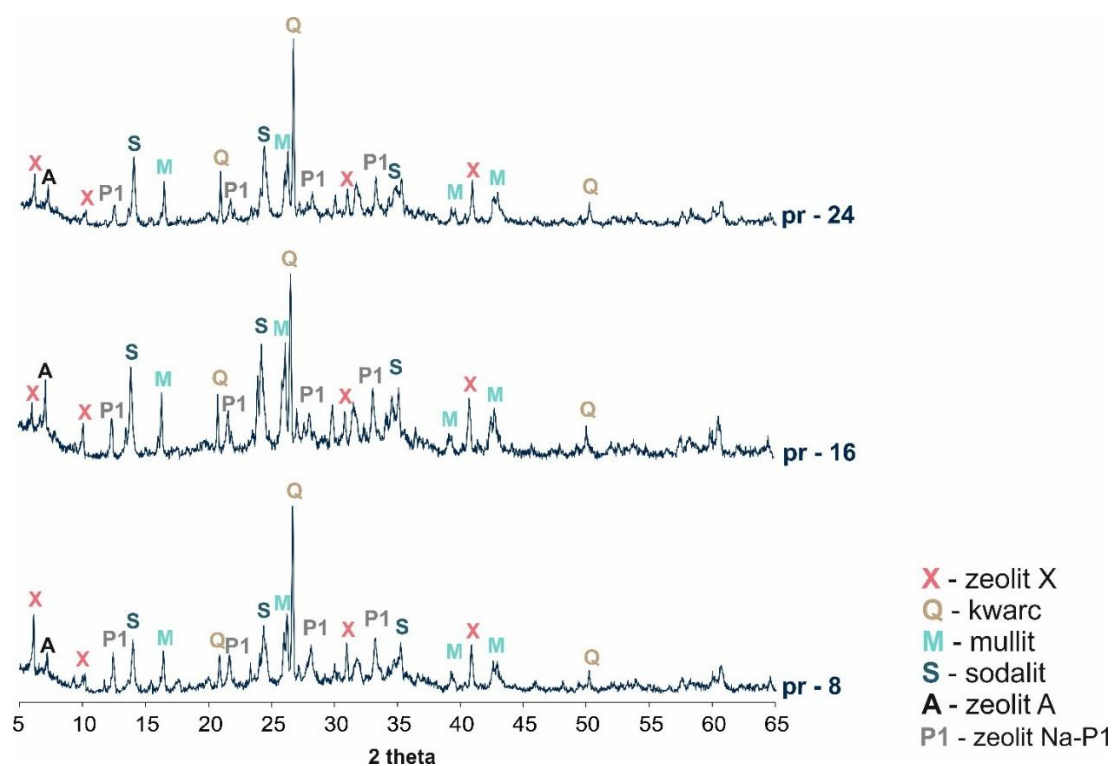
PRÓBK NR 7, 38, 47



dla próbek nr 7, 38, 47

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
110	24	NaOH	2	10

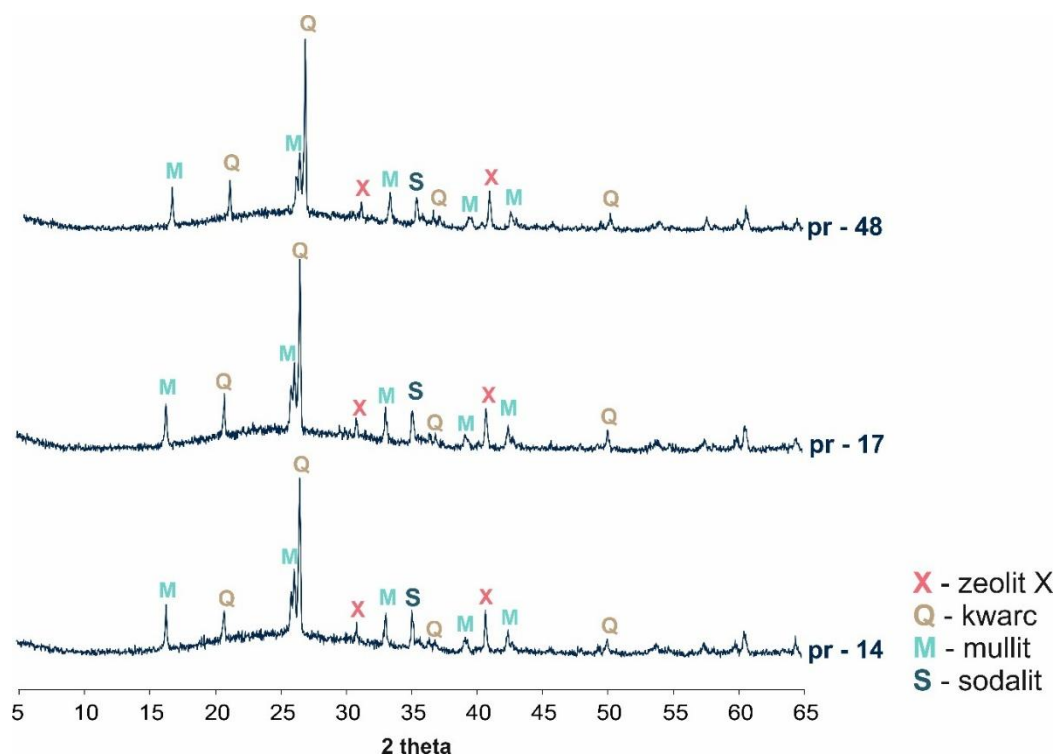
PRÓBK NR 8, 16, 24



dla próbek nr 8, 16, 24

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
110	9	NaOH	3	10

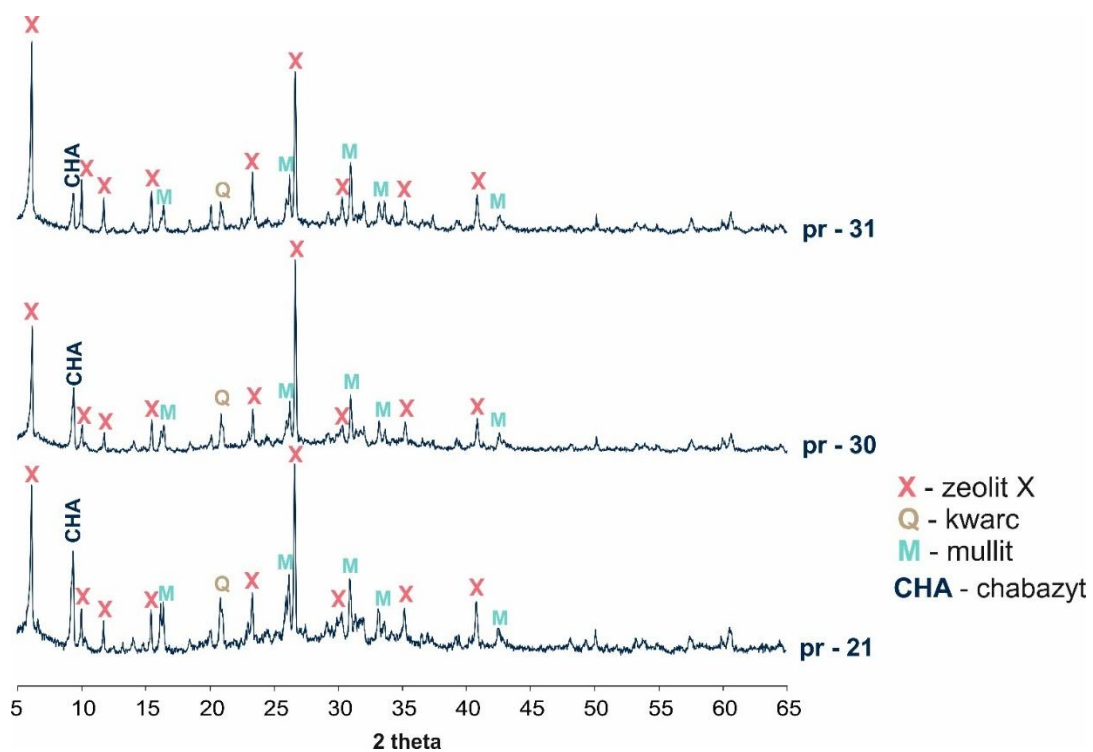
PRÓBK NR 14, 17, 48



dla próbek nr 14, 17, 48

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
90	9	NaOH	2	10

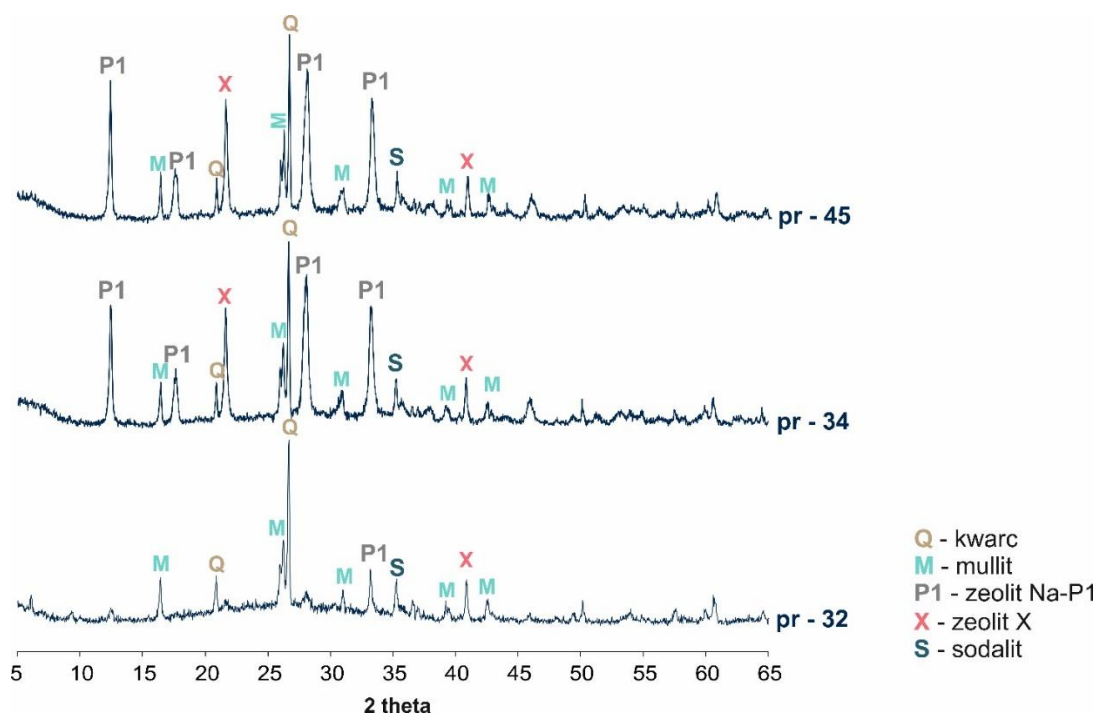
PRÓBK NR 21, 30, 31



dla próbek nr 21, 30, 31

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
90	24	NaOH	3	10

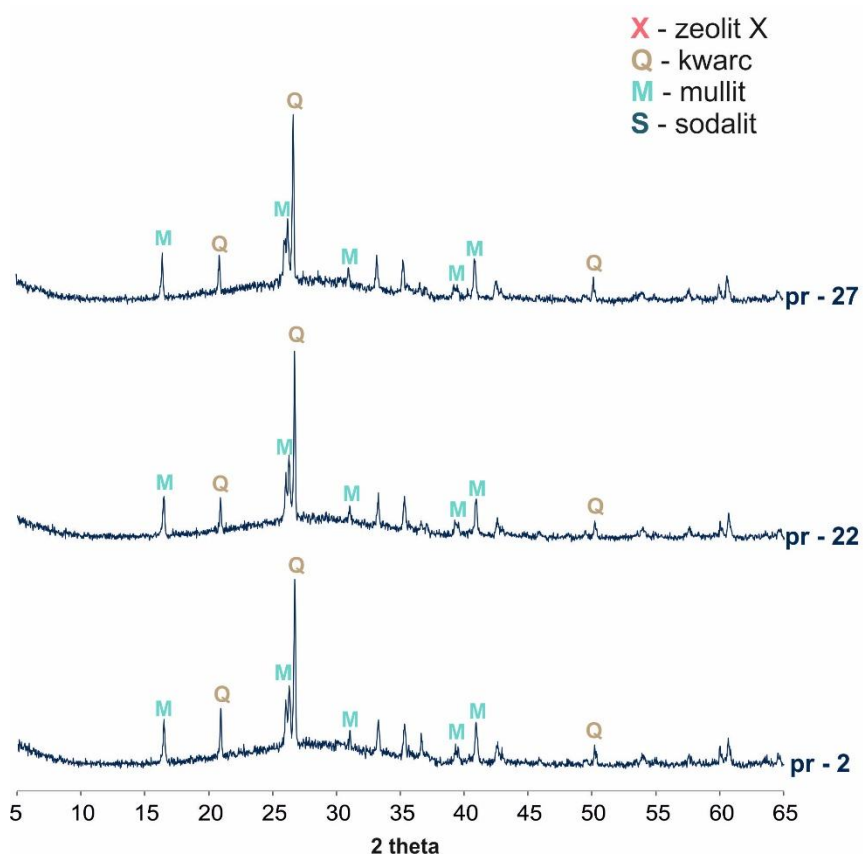
PRÓBK NR 32, 34, 45



dla próbek nr 32, 34, 45

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
110	9	NaOH	2	10

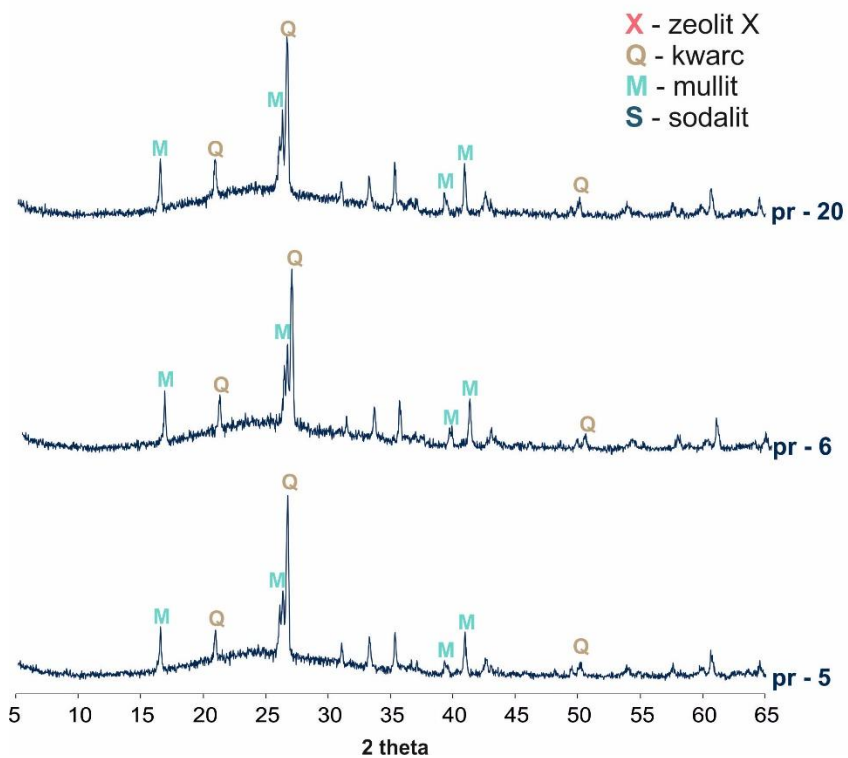
PRÓBK NR 2, 22, 27



dla próbek nr 2, 22, 27

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
110	24	KOH	2	10

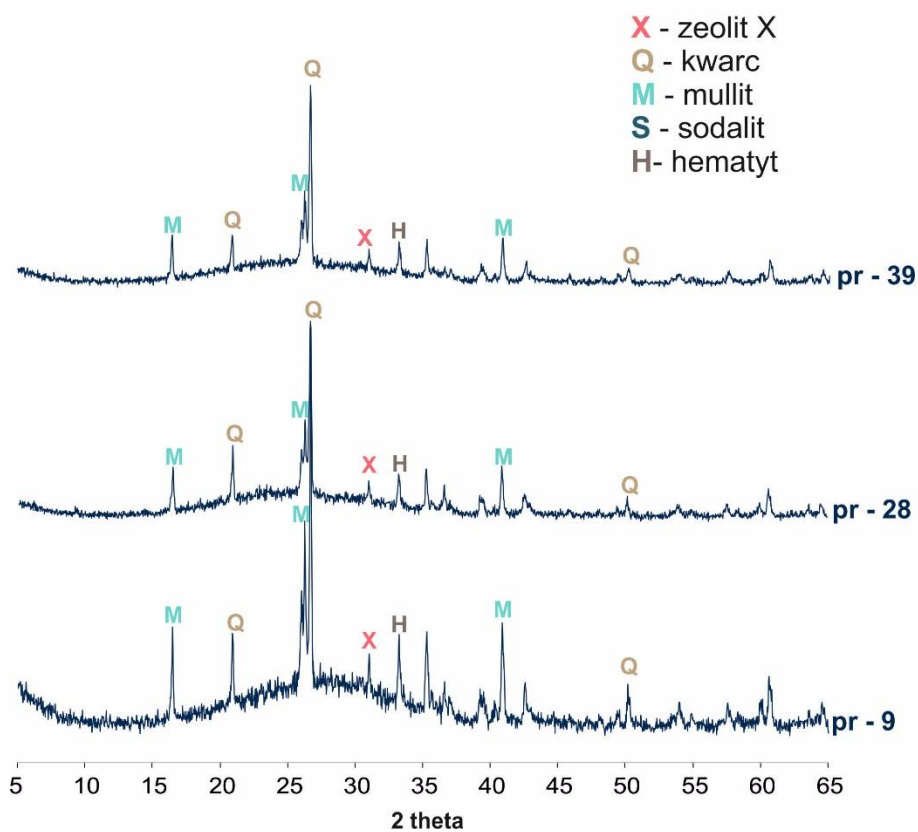
PRÓBK NR 5, 6, 20



dla próbek nr 5, 6, 20

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
90	9	KOH	2	10

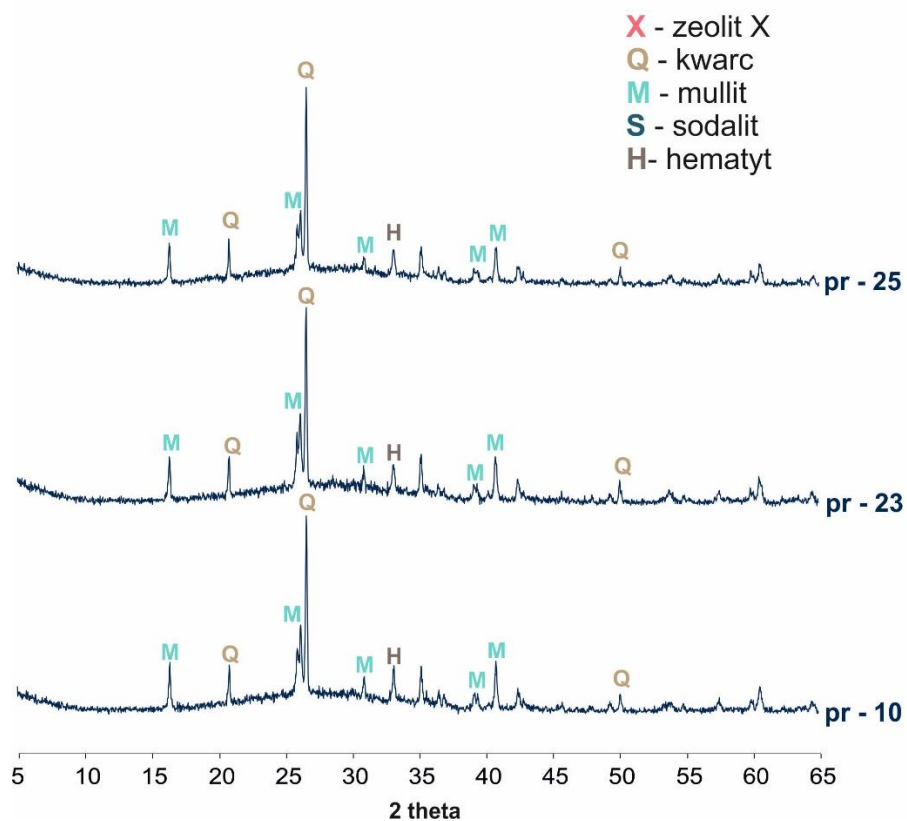
PRÓBK NR 9, 28, 39



dla próbek nr 9, 28, 39

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
90	24	KOH	2	10

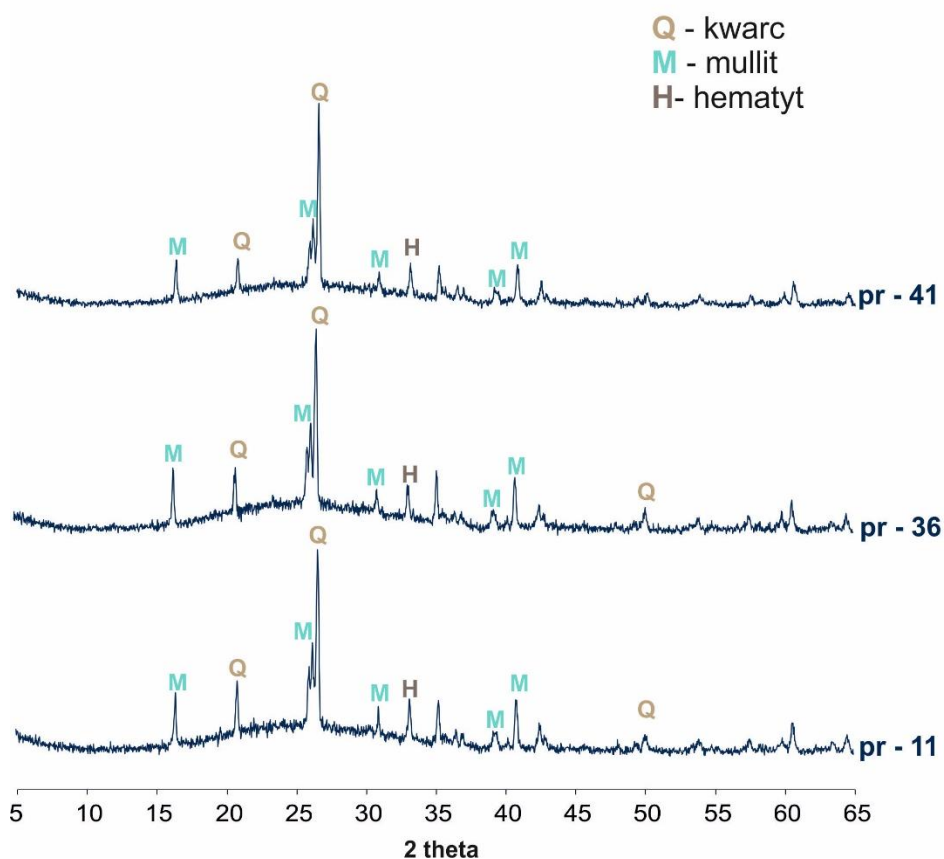
PRÓBK NR 10, 23, 25



dla próbek nr 10, 23, 25

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
110	9	KOH	3	10

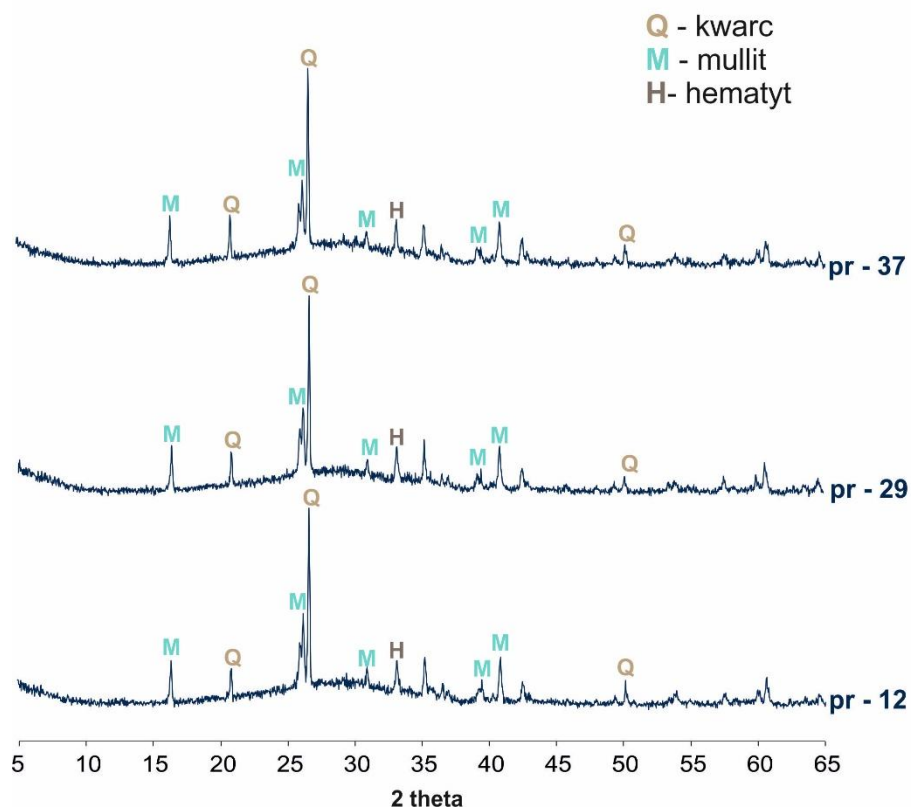
PRÓBK NR 11, 36, 41



dla próbek nr 11, 36, 41

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
90	9	KOH	3	10

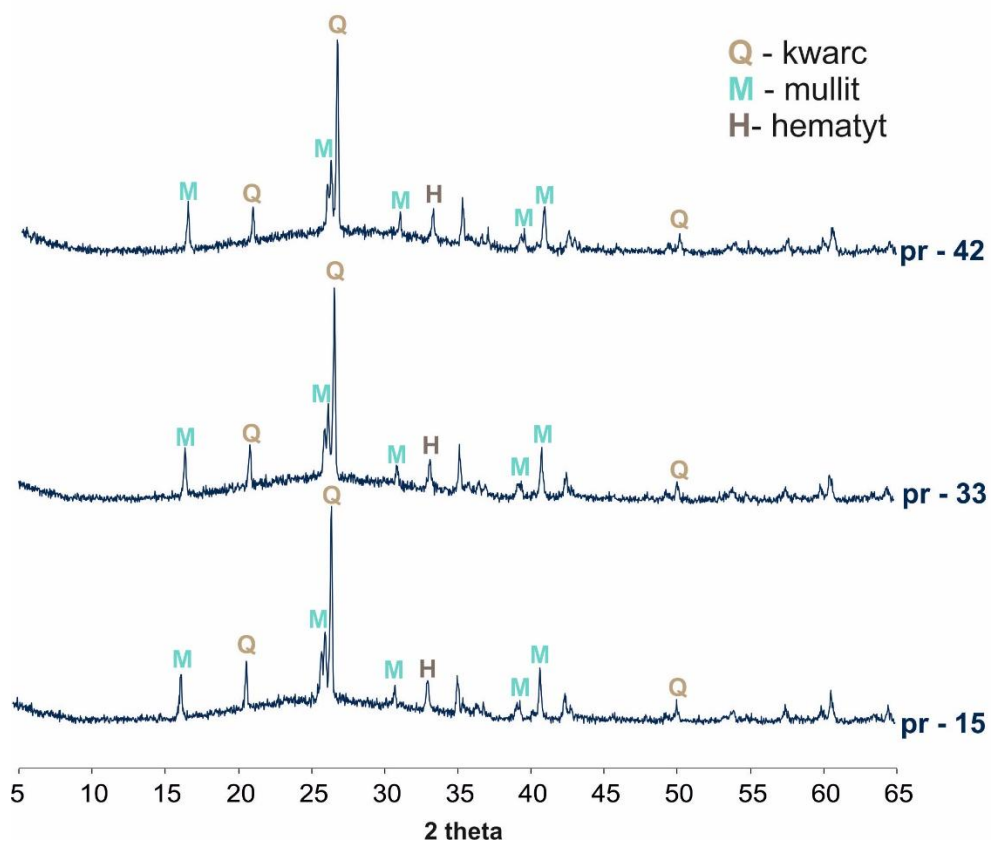
PRÓBK NR 12, 29, 37



dla próbek nr 12, 29, 37

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
110	24	KOH	3	10

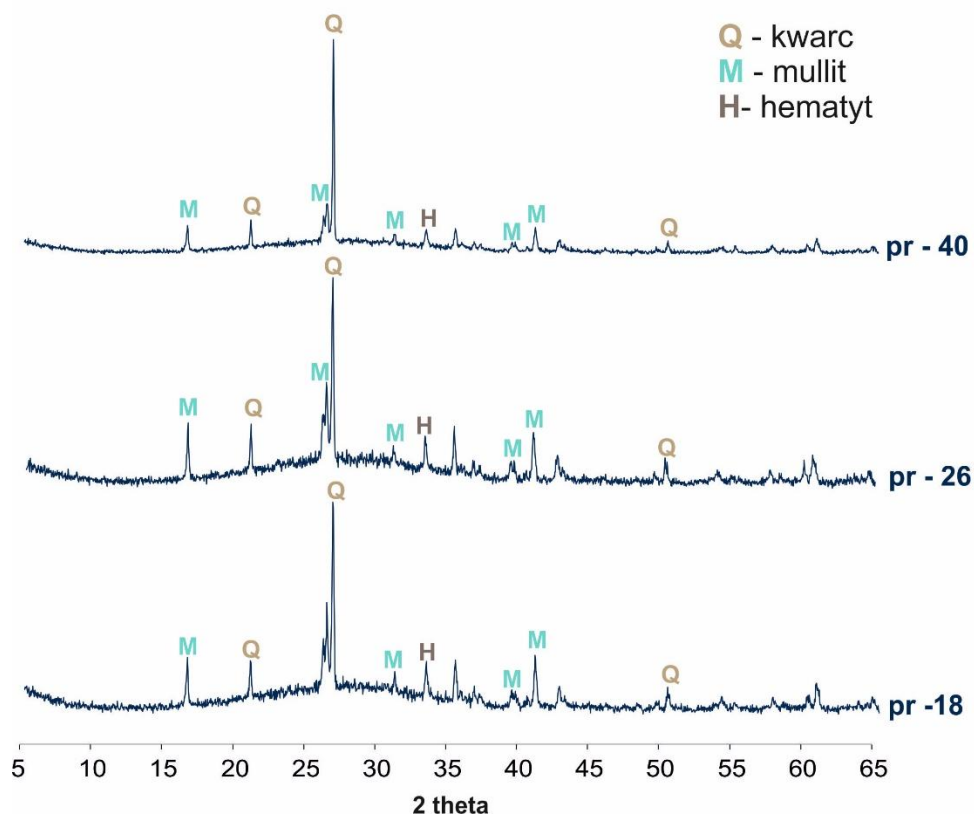
PRÓBK NR 15, 33, 42



dla próbek nr 15, 33, 42

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
110	9	KOH	2	10

PRÓBK NR 18, 26, 40



dla próbek nr 18, 26, 40

Temperatura [°C]	Czas [h]	Rodzaj wodorotlenku	Stężenie wodorotlenku [mol/dm ³]	Masa popiołu lotnego [g]
90	24	KOH	3	10