

Jadwiga KALETA
Dorota PAPCIAK
Alicja PUSZKAREWICZ
Politechnika Rzeszowska

USUWANIE METALI Z ROZTWORÓW WODNYCH Z ZASTOSOWANIEM IŁOŁUPKÓW KLINOPTYLOLITOWO-MONTMORYLONITOWYCH

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych dotyczących możliwości wykorzystania iłołupków klinoptylolitowo-montmorylonitowych pochodzących z pogórza dynowskiego do usuwania wapnia, magnezu, żelaza, manganu, miedzi i kadmu z modelowych roztworów wodnych. Stosowano iłołupki naturalne oraz modyfikowane węglanem sodu, kwasem solnym i kwasem siarkowym. Wyznaczono zdolności jonowymienne testowanych minerałów. Najlepsze właściwości posiadały próbki modyfikowane węglanem sodu. Modyfikacja próbek za pomocą kwasu solnego i siarkowego okazała się niecelowa, zarówno ze względów technologicznych, jak i ekonomicznych.

1. Wprowadzenie

Pierwiastki metaliczne w reakcjach chemicznych wykazują tendencję do oddawania elektronów, tworząc proste kationy. W stanach stałym i ciekłym charakteryzują się dobrą przewodnością cieplną i elektryczną, posiadają połysk i są nieprzeźroczyste. Mają wysoką temperaturę topnienia i wrzenia. Są kowalne i ciągliwe, a ich pary najczęściej jednoatomowe [10]. Wykazują właściwości redukujące. Wśród metali występują zarówno pierwiastki niezbędne dla organizmów żywych (wapń, magnez, miedź, cynk, nikiel, chrom), jak i pierwiastki uważane za toksyczne (kadm, rtęć, ołów, arsen itp.).

Metale pełniące funkcje makro- i mikroelementów w organizmach żywych występują zazwyczaj w ilościach ściśle określonych dla danego gatunku. Ich niedobór, jak i nadmiar wpływają szkodliwie na organizmy żywe. Metale uważane za toksyczne są zaś powszechnymi zanieczyszczeniami ekosystemu. Najbardziej szkodliwe właściwości toksyczne mają nieorganiczne związki metali, łatwo rozpuszczalne i silnie dysocjujące, gdyż łatwo przenikają przez błony komórkowe i dostają się do narządów wewnętrznych. Metale te gromadzą się głównie

w nerkach, nadnerczu, wątrobie, płucach, a nawet we włosach i skórze. Mogą one powodować nadciśnienie, zmiany nowotworowe, uszkodzenie nerek, wątroby, mózgu, w niektórych przypadkach mogą też doprowadzić do zaburzeń psychicznych i porażenia mózgu. Ich obieg i migracja w naturalnym środowisku przyrodniczym związane są głównie z takimi procesami, jak: wietrzenie skał, erupcja wulkanów, parowanie oceanów, pożary lasów, procesy glebotwórcze. Jednak różnorodna działalność człowieka sprzyja jeszcze większemu narażeniu środowiska na (toksyczne) metale śladowe. Źródłami antropogenicznego skażenia środowiska metalami ciężkimi są różne gałęzie przemysłu, energetyka, komunikacja, gospodarka komunalna, wysypiska odpadów, nawozy i odpady stosowane do nawożenia. Metale ciężkie pochodzące z tych źródeł ulegają rozproszczeniu w środowisku i zanieczyszczają gleby, wody, powietrze oraz bezpośrednio lub poprzez rośliny dostają się do organizmu zwierząt i człowieka [7].

Usuwanie metali ciężkich z wód i ścieków staje się coraz częstszym problemem, a jednym ze sposobów ich unieszkodliwiania jest proces wymiany jonowej i sorpcji z zastosowaniem syntetycznych żywic jonowymiennych. W ostatnich latach coraz większe znaczenie zyskują tańsze, łatwiej dostępne i bezpieczne ekologicznie sorbenty naturalne [12].

Badania prowadzone nad zeolitami naturalnymi wskazują na możliwość wiązania i unieruchamiania przez te minerały metali ciężkich [1, 6]. Badania te sugerują, że w wypadku występowania lub wprowadzania do gleb zeolitów naturalnych problem ich skażenia metalami ciężkimi zostałby zminimalizowany. Nie wiadomo jednak jak długo zeolity naturalne mogą utrzymywać wbudowane w swoją strukturę metale ciężkie. Należy sądzić, że w warunkach silnego zakwaszenia gleb zeolity stają się mało stabilne i ulegają rozpadowi, a w związku z tym metale ciężkie mogą z powrotem przechodzić w formę rozpuszczalną [6]. Podobne badania przeprowadzili naukowcy rosyjscy [3, 5]. Na podstawie badań zawartości ołowiu w korzeniach roślin udowodnili, że tuf zawierający klinoptylolit adsorbuje ołów z gleby i tym samym sprzyja obniżeniu jego poziomu w roślinach. Japońscy badacze wykazali, że przez wprowadzenie klinoptylolitu do gleby, zawierającej pierwiastek promieniotwórczy Sr^{90} , można zmniejszyć ilość tego pierwiastka w roślinach [3, 15].

Badania prowadzone na terenie Ukrainy wykazały, że zarówno klinoptylolit naturalny, jak i modyfikowany roztworem NH_4Cl posiadał dobre właściwości do usuwania metali ciężkich. Oszacowano, że 1 kg naturalnego klinoptylolitu usuwał w ciągu 2 godzin jony $Hg(II)$, $Ni(II)$, $Cr(III)$ ze ścieków o objętości $100-200\text{ dm}^3$ i stężeniu tych metali $0,5-10\text{ g/m}^3$ [5]. Z podobnym skutkiem klinoptylolit pochłaniał takie metale ciężkie, jak: Cd , Pd , Zn , Cu [3, 13].

Metale są sorbowane również przez inne naturalne minerały. Bentonity, których głównym składnikiem jest montmorylonit, okazały się skuteczne do usuwania kationów ołowiu, miedzi, kadmu i cynku ze ścieków przemysłowych i wód opadowych [9]. Bentonit wzbogacony sodem sorbował ze ścieków z

przemysłu metalurgicznego miedź w 99%, natomiast kadm i cynk w 88%. Nieco gorsze wyniki w odniesieniu do kadmu uzyskano dla bentonitu naturalnego (redukcja 78%) [14].

2. Przedmiot i metodyka badań

Badania prowadzono na trzech grupach metali.

Do **pierwszej grupy** zaliczono **wapń** i **magnez** – pierwiastki, których obecność w wodzie do picia jest pożądana. Z tego powodu limituje się dolną pożądaną granicę twardości (suma wapnia i magnezu) na poziomie 1,2 mval (60 mg $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$). Jednak obecność w wodzie większych ilości soli wapnia i magnezu sprawia, że woda taka nie nadaje się do celów gospodarstwa domowego (jak mycie, pranie, gotowanie). Dopuszczalna górna granica twardości wynosi 500 mg $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$ (10 mval/ dm^3) [11]. Wapń i magnez nie są pożądane w wodach przemysłowych, zwłaszcza do zasilania kotłów parowych, gdyż powodują tworzenie się kamienia kotłowego.

Do **drugiej grupy metali** zaliczono **żelazo** i **mangan**, pospolite domieszki wód naturalnych, zwłaszcza podziemnych. Żelazo jest wprawdzie potrzebne organizmowi ludzkiemu jako składnik krwiotwórczy, ale jego obecność wpływa na pogorszenie właściwości organoleptycznych wody oraz stwarza sprzyjające warunki do rozwoju bakterii żelazowych, które mogą doprowadzić do zarastania przewodów wodociągowych. Z powodów tych dopuszczalne stężenie żelaza w wodzie przeznaczonej do picia wynosi 0,2 mg/ dm^3 [11]. W wodach naturalnych mangan występuje zazwyczaj razem z żelazem i podobnie jak żelazo przyczynia się do rozwoju bakterii manganowych, co w rezultacie zmienia posmak i zapach wody albo prowadzi do zatykania przewodów wodociągowych. Stężenie manganu w wodach wodociągowych nie powinno przekraczać 0,05 mg/ dm^3 . Usuwanie żelaza i manganu z wody polega na utlenieniu tych pierwiastków, a następnie filtracji przez złożę z piasku kwarcowego lub złoża chemicznie aktywne (katalityczne). Obiecujące wyniki usuwania żelaza i manganu z wody uzyskano z użyciem modyfikowanego nadmanganianem potasu klinoptylolitu naturalnego [2, 8].

Do **trzeciej grupy metali** zaliczono m.in. **miedź** i **kadm**. Miedź występuje w wielu związkach organicznych niezbędnych do życia, np. w hemoglobinie. W wodach naturalnych jej obecność uwarunkowana jest głównie rozpuszczalnością $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ w środowisku kwaśnym i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ w zasadowym [4]. W małych ilościach pierwiastek ten jest niezbędnym składnikiem wzrostu roślin, natomiast większe dawki miedzi są toksyczne. Pierwiastek ten hamuje wzrost roślin wodnych przy stężeniach wyższych od 100 mg/ dm^3 . Związki miedzi są

bardzo toksyczne dla ryb. Obecność substancji kompleksujących zmniejsza toksyczność miedzi [7].

Miedź jest uważana za pierwiastek potrzebny organizmowi człowieka, jednak nadmierne jego dawki mogą powodować objawy chorobowe. Nie ma informacji o rakotwórczym i mutagennym działaniu miedzi, dla człowieka jest ona mało toksyczna. Przy stężeniach powyżej $0,01 \text{ mg/dm}^3$ miedź nadaje wodzie gorzki smak [7]. Dopuszczalne stężenie tego pierwiastka w wodzie do picia w Polsce wynosi $0,05 \text{ mg/dm}^3$ [11].

Kadm w wodach powierzchniowych rzadko występuje w ilościach znaczących. Jest pierwiastkiem silnie toksycznym. Jego szkodliwe działanie związane jest z kumulowaniem się w organizmach żywych. Istnieją jednak poglądy, że w stężeniach śladowych może być potrzebnym składnikiem pokarmowym dla organizmów zwierzęcych. Zarejestrowano wiele przypadków zatrucia ludzi kadmem, głównie w wyniku spożycia zanieczyszczonych ryb i wody. Rozpuszcza się on w słabych, rozcieńczonych kwasach [7].

Kadm gromadzony w organizmie człowieka ma okres półtrwania 10-30 lat. Dlatego też ustalono, że mięso ryb nie powinno zawierać więcej niż $0,5 \text{ mg/kg}$ żywej wagi. Pierwiastek ten w stężeniach $3-20 \text{ mg/dm}^3$ jest toksyczny dla ryb i hamuje proces samooczyszczania przy $0,1 \text{ mg/dm}^3$. Dopuszczalne stężenie kadmu w wodach do picia wynosi $0,005 \text{ mg/dm}^3$ [11].

Do badań wybrano próbki iłołupków klinoptylolitowo-montmorylonitowych pochodzące z pogórza dynowskiego, różniące się zawartością procentową klinoptylolitu. Wszystkie próbki wyprażano w temperaturze 500°C . Niektóre z nich przed wyprażaniem poddawano aktywacji za pomocą węgla sodu, 20% kwasu siarkowego lub 20% kwasu solnego. Wszystkie badane próbki posiadały uziarnienie $0,315-1,4 \text{ mm}$. Szczegółową charakterystykę badanych próbek zastawiono w tab. 1.

Tabela 1. Ogólna charakterystyka badanych próbek minerałów

Numer próbki	Zawartość klinoptylolitu [%]	Zawartość montmorylonitu [%]	Rodzaj aktywacji
1	0	75	naturalny
2	0	75	aktywacja węglanem sodu
3	7	65	naturalny
4	7	65	aktywacja węglanem sodu
5	7	65	aktywacja kwasem solnym
6	7	65	aktywacja kwasem siarkowym

Roztwory modelowe (robocze) wapnia, magnezu, żelaza, manganu, miedzi i kadmu sporządzano na bazie wody destylowanej poprzez wprowadzenie odpowiedniej ilości roztworów wzorcowych poszczególnych metali. Stężenia roz-

tworów roboczych wynosiły 1 mval/dm³. W przypadku wapnia i magnezu, ze względu na ich większe stężenia w wodach, dodatkowo przetestowano roztwory o stężeniu 5 mval/dm³. Naważki odpowiedniej próbki iłolupków w ilości 5 g umieszczano w kolbkach stożkowych i wlewano do nich po 200 cm³ roztworów modelowych. Próbki wytrząsano przez 30 min, pozostawiano do odstania na 30 min, a następnie w zdekantowanych i przesączonych roztworach oznaczano zawartość metali. W ten sposób przebadano 6 próbek. Przeprowadzono 8 serii takich badań. Oznaczenia testowanych metali wykonywano zgodnie z polskimi normami.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki uzyskane w 8 seriach badań (różne stężenia roztworów wyjściowych i różne metale) zestawiono w tab. 2-9.

Zdolności jonowymienne Z_w obliczono ze wzoru:

$$Z_w = \frac{(C_0 - C_k) \cdot V}{G} \quad (1)$$

gdzie: C_0 – początkowe stężenie roztworu roboczego [mval (mg)/dm³],

C_k – końcowe stężenie roztworu roboczego [mval (mg)/dm³],

G – masa próbki użytej do badań [g],

V – objętość roztworu roboczego [dm³].

Procentową efektywność zmniejszenia stężenia E [%] obliczono według wzoru:

$$E = \frac{C_0 - C_k}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Tabela 2. Usuwanie jonów wapniowych (stężenie roztworu roboczego $C_0 = 5,00$ mval Ca/dm³, pH = 6,74)

Numer próbki	pH	C_k [mval Ca/dm ³]	$C_0 - C_k$ [mval Ca/dm ³]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval Ca/g]	Zdolność wymienna [mg Ca/g]
1	5,5	4,80	0,20	4,0	0,008	0,160
2	6,55	4,00	1,0	20,0	0,040	0,800
3	5,95	4,68	0,32	6,4	0,013	0,256
4	6,67	4,48	0,52	10,4	0,021	0,420
5	4,31	4,61	0,39	7,8	0,016	0,312
6	4,46	4,72	0,28	5,6	0,011	0,224

Tabela 3. Usuwanie jonów wapniowych (stężenie roztworu roboczego $C_0 = 1$ mval Ca/dm³, pH = 6,74)

Numer próbki	pH	C_k [mval Ca/dm ³]	$C_0 - C_k$ [mval Ca/dm ³]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval Ca/g]	Zdolność wymienna [mg Ca/g]
1	5,5	0,72	0,28	28,0	0,011	0,224
2	6,55	0,36	0,64	64,0	0,026	0,520
3	5,95	0,72	0,28	28,0	0,011	0,224
4	6,67	0,36	0,64	64,0	0,026	0,520
5	4,31	0,48	0,52	52,0	0,021	0,416
6	4,46	0,60	0,40	40,0	0,016	0,320

Tabela 4. Usuwanie jonów magnezowych (stężenie roztworu roboczego $C_0 = 5,00$ mval Mg/dm³, pH = 6,39)

Numer próbki	pH	C_k [mval /dm ³]	$C_0 - C_k$ [mval /dm ³]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval /g]	Zdolność wymienna [mg /g]
1	5,3	4,48	0,52	10,4	0,021	0,252
2	6,45	3,76	1,24	24,8	0,050	0,595
3	5,1	4,8	0,2	4,0	0,008	0,096
4	6,35	4,2	0,8	16,0	0,032	0,384
5	4,39	4,28	0,72	14,4	0,029	0,346
6	4,15	4,44	0,56	11,2	0,022	0,269

Tabela 5. Usuwanie jonów magnezowych (stężenie roztworu roboczego $C_0 = 1,00$ mval Mg/dm³, pH = 6,39)

Numer próbki	pH	C_k [mval/dm ³]	$C_0 - C_k$ [mval/dm ³]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval/g]	Zdolność wymienna [mg/g]
1	5,3	0,84	0,16	16,0	0,006	0,077
2	6,45	0,64	0,36	36,0	0,014	0,173
3	5,1	0,68	0,32	32,0	0,013	0,154
4	6,35	0,52	0,48	48,0	0,019	0,230
5	4,39	0,72	0,28	28,0	0,011	0,134
6	4,15	0,92	0,08	8,0	0,003	0,038

Tabela 6. Usuwanie jonów żelaza (stężenie roztworu roboczego $C_0 = 1,00$ mval Fe/dm³, 28,00 mgFe/dm³, pH = 2,72)

Numer próbki	pH	C_k [mg Fe/dm ³]	$C_0 - C_k$ [mg Fe /dm ³]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval Fe/g]	Zdolność wymienna [mg Fe/g]
1	2,82	19,8	8,2	29,3	0,012	0,328
2	2,96	15,2	12,8	45,7	0,018	0,512
3	2,75	20,6	7,4	26,4	0,011	0,296
4	2,88	17,2	10,8	38,6	0,015	0,432
5	2,73	20,2	7,8	27,9	0,011	0,312
6	2,73	21,1	6,9	24,6	0,010	0,276

Tabela 7. Usuwanie jonów manganowych (stężenie roztworu roboczego $C_0 = 1,00$ mval Mn/dm³, 27,50 mg Mn/dm³, pH = 6,36)

Numer próbki	pH	C_k [mg Mn/dm ³]	$C_0 - C_k$ [mg Mn/dm ³]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval Mn/g]	Zdolność wymienna [mg Mn/g]
1	6,19	12,5	15,0	54,5	0,022	0,600
2	6,68	3,5	24,0	87,3	0,035	0,960
3	6,29	10,0	15,5	63,6	0,025	0,700
4	6,82	6,5	21,0	76,4	0,031	0,840
5	4,65	15,5	12,0	43,6	0,017	0,480
6	4,52	16,0	11,5	41,8	0,016	0,460

Tabela 8. Usuwanie jonów miedzi (stężenie roztworu roboczego $C_0 = 1,00$ mval Cu/dm³, 31,25 mg Cu/dm³, pH = 5,61)

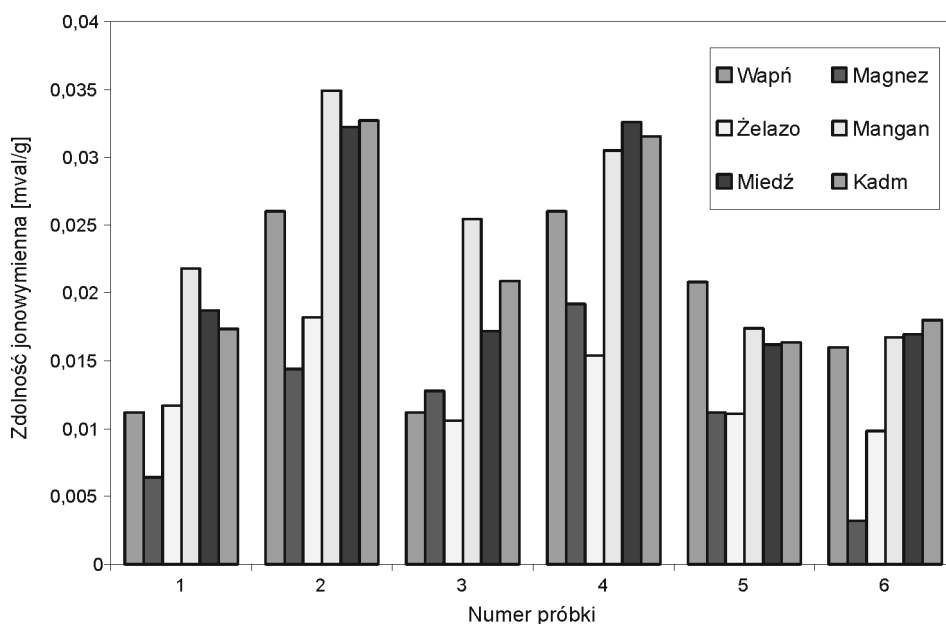
Numer próbki	pH	C_k [mg Cu/dm ³]	$C_0 - C_k$ [mg Cu/dm ³]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval Cu/g]	Zdolność wymienna [mg Cu/g]
1	5,42	16,6	14,65	46,9	0,019	0,586
2	5,92	6,0	25,25	80,8	0,032	1,010
3	5,52	17,8	13,45	43,0	0,017	0,538
4	6,00	5,8	25,45	81,4	0,033	1,018
5	4,65	18,6	12,65	40,5	0,016	0,506
6	4,55	18,0	13,25	42,4	0,017	0,530

Tabela 9. Usuwanie jonów kadmu (stężenie roztworu roboczego $C_0 = 1,00$ mval Cd/dm³, 56,2 mg Cd/dm³, pH = 6,00)

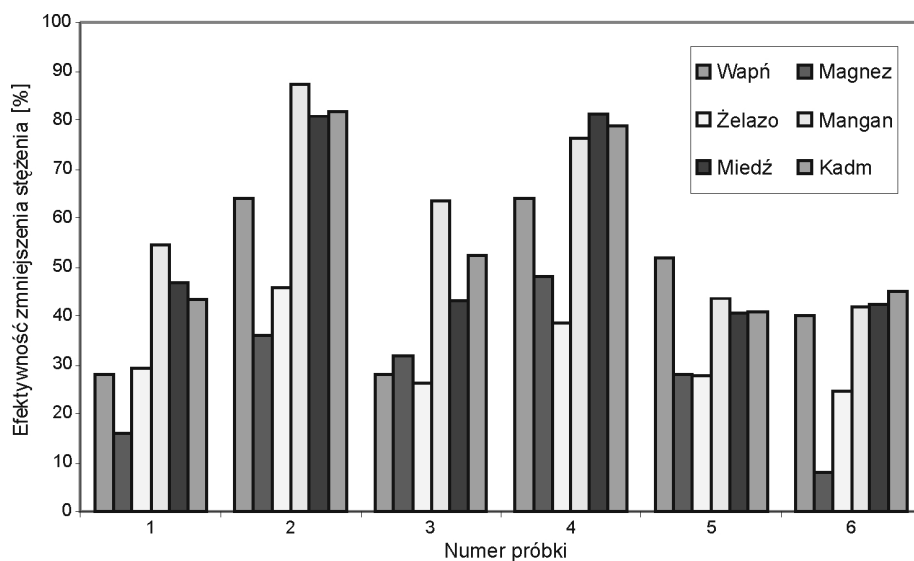
Numer próbki	pH	C_k [mg Cd/dm ³]	$C_0 - C_k$ [mg Cd/dm ³]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval Cd/g]	Zdolność wymienna [mg Cd/g]
1	6,12	31,8	24,4	43,4	0,017	0,976
2	6,67	10,2	46,0	81,9	0,033	1,840
3	5,55	26,8	29,4	52,3	0,021	1,176
4	6,75	11,9	44,3	78,8	0,031	1,772
5	4,30	33,2	23,0	40,9	0,016	0,920
6	4,29	30,9	25,3	45,0	0,018	1,012

Wyznaczone zdolności jonowymienne próbek w odniesieniu do wapnia i magnezu były porównywalne przy większych i mniejszych stężeniach roztworu roboczego. Efektywność usuwania żelaza, manganu, miedzi i kadmu nie była zadowalająca, gdyż nie uzyskano stężeń końcowych dopuszczalnych dla wody do picia. Związane to było z dużymi, nienotowanymi w wodach naturalnych stężeniami początkowymi roztworów roboczych. Mimo tego, wyznaczone przy stężeniach równowagowych (1,00 mval/dm³) zdolności jonowymienne poszczególnych próbek pozwalają na ich porównanie i wytypowanie najlepszej.

Porównanie zdolności jonowymiennych badanych próbek w stosunku do poszczególnych metali, przy ich stężeniach początkowych 1 mval/dm^3 , przedstawia rys. 1. Sprawność usuwania metali zobrazowano na rys. 2.



Rys. 1. Zdolności jonowymienne testowanych próbek w odniesieniu do poszczególnych metali



Rys. 2. Efektywność zmniejszenia stężenia poszczególnych metali z zastosowaniem testowanych próbek

Biorąc pod uwagę wyznaczone zdolności jonowymienne i efektywność zmniejszenia stężeń, badane metale można uszeregować w następujący sposób:

- próbka nr 1 – $Mg < Ca < Fe < Cd < Cu < Mn$,
- próbka nr 2 – $Mg < Fe < Ca < Cu < Cd < Mn$,
- próbka nr 3 – $Fe < Ca < Mg < Cu < Cd < Mn$,
- próbka nr 4 – $Fe < Mg < Ca < Mn < Cd < Cu$,
- próbka nr 5 – $Fe < Mg < Cu < Cd < Mn < Ca$,
- próbka nr 6 – $Mg < Fe < Ca < Mn < Cu < Cd$.

Zdecydowanie największe zdolności jonowymienne w odniesieniu do wszystkich metali posiadały próbki nr 2 i 4, które były modyfikowane węglanem sodu. W próbkach tych wpływ na zwiększenie zdolności jonowymiennych miały wprowadzone w trakcie aktywacji jony sodu. Miedź, kadm i mangan znajdują się w czołówce metali, które były dobrze usuwane. Ma to ogromne znaczenie ze względów aplikacyjnych – dwa pierwsze metale są szkodliwe dla zdrowia, natomiast w wielu stacjach uzdatniania wody pojawiają się trudności związane z usuwaniem manganu.

4. Podsumowanie

Najlepszymi zdolnościami jonowymiennymi w odniesieniu do wybranych metali charakteryzowały się próbki nr 2 (ilołupek zawierający 0% klinoptylolitu aktywowany węglanem sodu) i 4 (ilołupek zawierający 7% klinoptylolitu aktywowany węglanem sodu). Wapń był usuwany w porównywalnym stopniu przez obie próbki. Próbka nr 2 najlepiej usuwała mangan, kadm i miedź, natomiast próbka nr 4 – miedź, kadm i mangan. W tej sytuacji trudno jednoznacznie stwierdzić, w jaki sposób skład ilołupku wpływał na jego właściwości jonowymienne.

Niecelowa, zarówno ze względów technologicznych, ekonomicznych, jak i ochrony środowiska, okazała się modyfikacja próbek kwasem siarkowym oraz solnym. Ma to szczególnie duże znaczenie przy wykorzystaniu badanych ilołupków na dużą skalę. Przeprowadzone w warunkach nieprzepływowych (tzw. statycznych) testy technologiczne dają tylko orientacyjny pogląd na właściwości jonowymienne i sorpcyjne próbek.

Zastosowanie aplikacyjne w technologii wody i ścieków będzie miała filtracja kolumnowa. W dalszych badaniach należałoby przeprowadzić próby technologiczne w warunkach przepływowych (dynamicznych). Ustalenie wysokości złoża filtracyjnego, prędkości filtracji i czasu kontaktu oraz wyznaczenie pojemności adsorpcyjnych to główne cele tych badań.

Literatura

1. Brogowski Z., Dobrzański B., Kocoń J., Zaniewska-Chlipalska E.: Badania nad dystrybucją metali ciężkich w układach gleba antropogeniczna–zeolit, Mat. Zjazd Naukowego PTChem., Katowice 1983.
2. Ciciszwili G.W.: Adsorption and catalytic properties of some Soviet natural zeolites. Natural zeolites-occurrence, properties, use., Pergamon Press, 1976, s. 458-462.
3. Ciciszwili G.W. i in.: Zeolity naturalne, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1990.
4. Dojlido J.: Chemia wód powierzchniowych, Wydaw. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
5. Gomonaj V.I., Golub N.P., Szekeresh K.Y., Lebeda R., Skubiszewska-Zięba J.: Badania nad przydatnością zakarpackiego klinoptylolitu do adsorpcji jonów Hg(II), Cr(III) i Ni(II) z roztworów wodnych, Ochrona Środowiska, nr 4(71), 1998, s. 3-7.
6. Gwarek B., Drogowski Z., Borowiak M.: Zastosowanie zeolitów do oczyszczania osadów ściekowych z metali ciężkich. Archiwum Ochrony Środowiska, Warszawa 1992, s.193-199.
7. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych, PWN, Warszawa 1993.
8. Kaleta J.: Application of modified clinoptylolite for purification of underground waters, VII International Conference „Water supply and water quality”, Poznań –Zakopane, t. I, 2006, s. 517-527.
9. Legutko M., Piątkowska M., Stelman M.: Zastosowanie aktywowanego bentonitu do usuwania metali ciężkich ze ścieków i wód opadowych, Chemik, vol. 60, nr 10, 2007, s. 491-495.
10. Pigoń K., Ruziewicz Z.: Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1981.
11. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 61/2007, poz. 417).
12. Semmens M.J., Martin W.P.: Influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions, Water Research, vol. 22, no 5, 1988, s. 537-542.
13. Warchoń J.: Usuwanie jonów metali ciężkich z zastosowaniem zeolitów naturalnych, 6th International Scientific Conference „Current Issues of civil environmental engineering”, Ukraine, Lviv 2001, s. 90-95.
14. Willner J., Pacholewska M.: Zastosowanie naturalnych minerałów – bentonitów do sorpcji metali ciężkich ze ścieków przemysłowych, Rudy i Metale Nieżelazne, R 51, nr 4, 2006, s. 186-191.
15. Zamzow M.J., Murphy J.E.: Removal of metal cations from water using zeolites, Separation Science and Technology, vol. 27, no 14, 1992, s. 1969-1983.

REMOVING OF METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING CLINOPTYLOLITE-MONTRMORILLONITE CLAYS

S u m m a r y

The paper presents the results of laboratory testing of potential utilization of natural clinoptylolite-montmorillonite clays from Dynowskie Foothills for removing of calcium, magnesium, iron, manganese, copper and cadmium from model water solutions. Both natural clays and those modified with sodium carbonate, as well as hydrochloric and sulfuric acids were applied. Ion-exchange capacities of tested minerals were determined. Samples modified with sodium carbonate exhibited best properties. Modification of samples with hydrochloric and sulfuric acids appeared of no avail for both technological and economic reasons.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.