

Magdalena M. MICHEL

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
Wydział Inżynierii i Kształtowania Środowiska
Katedra Budownictwa i Geodezji
Zakład Wodociągów i Kanalizacji
Warszawa

USUWANIE JONÓW MANGANU (II) Z ROZTWORÓW WODNYCH NA CHALCEDONICIE NATURALNYM I MODYFIKOWANYM

REMOVAL OF MANGANESE (II) FROM AQUEOUS SOLUTION BY NATURAL AND MODIFIED CHALCEDONITE

On account of its' sorption properties MnO_2 is applied for the impregnation of different materials used in water treatment technology. In this paper the research results on Mn^{2+} adsorption from aqueous solutions on natural (CH) and modified (CH-Mn) chalcedonite in static and dynamic conditions were presented. Natural chalcedonite showed slight oxidation –adsorption properties. Modified chalcedonite was characterized by mean adsorption capacity: 1,025 mg Mn^{2+} /g of adsorbent in static conditions, however in dynamic conditions: 2,053 mg Mn^{2+} /g of adsorbent. The modification of chalcedonite surface changes its' chemical composition, develops the structure and the specific surface, giving oxidation –adsorption properties to the material. Amorphous MnO_2 and Mn_3O_4 were identified on the modified surface. The magnitude of adsorption capacity directs to the possibility of the modified chalcedonite implementation as the filling of manganese removal filters in ground water treatment technology.

1. Wprowadzenie

Tlenek manganu (IV) jest jednym z najważniejszych elementów fazy stałej, determinującej stężenie metali ciężkich w środowisku naturalnych systemów wodnych [21]. Wysoki, ujemny ładunek powierzchniowy MnO_2 powoduje, że jest on dobrym adsorbentem metali ciężkich z roztworów wodnych [19, 20]. Jest jednym z najbardziej stabilnych tlenków do prowadzenia procesu sorpcji w różnorodnych warunkach [9]. Występuje w różnych formach krystalicznych (α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 , δ - MnO_2) lub jako substancja amorficzna. Warunki prowadzenia syntezy MnO_2 wpływają na jego właściwości fizykochemiczne, takie jak struktura wewnętrzna i zewnętrzna, zawartość wody, czy obecność fazy krystalicznej [14].

Ze względu na swoje właściwości sorpcyjne, MnO_2 stosowany jest do impregnacji różnych materiałów, w celu nadania im nowych cech. Jest to wykorzystywane w technologiach uzdatniania wody. Dla przykładu, modyfikacja powierzchni piasku kwarcowego MnO_2 umożliwia efektywne prowadzenie na nim adsorpcji jonów Cu^{2+} z roztworów wodnych [5], a piasek pokryty MnO_2 jest składnikiem wpracowanych filtrów odmanganiających, na których zachodzi usuwanie jonów Mn^{2+} . Impregnacja diatomitu MnO_2 umożliwia czterokrotnie zwiększenie jego pojemności adsorpcyjnej dla jonów Pb^{2+} [1]. Podobnie, diatomity impregnowane MnO_2 charakteryzowały się większą zdolnością sorpcyjną form As (III) i As (V) niż ich niemodyfikowane odpowiedniki [10]. Jednym z materiałów mineralnych, poddawanych modyfikacji powierzchniowej MnO_2 jest klinoptylolit, którego nowy charakter powierzchni umożliwia skuteczne prowadzenie procesów katalitycznego utleniania i adsorpcji form As (III) i As(V), form Cr (III) i jonów Mn^{2+} [2, 3, 4, 15].

Materiałem mineralnym, będącym potencjalnym nośnikiem MnO_2 , może być chalcedonit. Jest to krzemionkowa skała osadowa, która z uwagi na dużą zawartość gąbek krzemionkowych i chalcedonu zwana jest chalcedonitem spongiolitym. Chalcedonit pod względem chemicznym jest praktycznie jednorodny, ponieważ zawartość krzemionki w skale przekracza 94% wagowe. Pozostałe kilka procent to tlenki żelaza, glinu oraz metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, a także substancje organiczne, określane jako strata przy prażeniu [8]. Gęstość właściwa chalcedonitu wynosi 2602 kg/m^3 i jest porównywalna z gęstością piasku kwarcowego, powszechnie stosowanego jako wypełnienie filtrów na stacjach uzdatniania wód podziemnych [17]. Złoże chalcedonitu „Teofilów” zlokalizowane jest w Polsce na Wysoczyźnie Rawskiej, w okolicach Tomaszowa Mazowieckiego.

W ostatnich latach przeprowadzono szereg badań dotyczących zastosowania chalcedonitu w procesach uzdatniania wód podziemnych. Wykazano, że charakteryzuje się on bardzo dobrymi właściwościami filtracyjnymi, co pozwala na zastosowanie go jako wypełnienia filtrów odżelaziających [7, 16, 22]. Z drugiej strony, chalcedonit naturalny nie posiada właściwości, pozwalających na szybkie i efektywne usuwanie z wody jonów Mn^{2+} [16]. Podobnie, jak w przypadku piasku kwarcowego, można poddać go naturalnemu procesowi wpracowania, który trwa od 30 do 80 dni, w zależności od parametrów hydraulicznych filtracji oraz charakteru uzdatnianej wody [7, 18, 22].

2. Cel i zakres pracy

Praca miała na celu porównanie właściwości adsorpcyjnych chalcedonitu naturalnego i chalcedonitu modyfikowanego względem jonów Mn^{2+} , a także określenie właściwości strukturalnych i morfologicznych obydwu materiałów. Praca obejmuje badania adsorpcji jonów Mn^{2+} na chalcedonicie naturalnym i modyfikowanym, prowadzone w warunkach statycznych i dynamicznych oraz badania mikroskopowe, porozymetryczne, krystalograficzne oraz badania składu chemicznego.

3. Metodyka badań

Badania prowadzono na chalcedonicie naturalnym (*CH*) oraz chalcedonicie modyfikowanym powierzchniowo związkami manganu (*CH-Mn*), według metody opracowanej w

Zakładzie Wodociągów i Kanalizacji SGGW. Materiał badawczy poddano wyszlamowaniu, w celu usunięcia frakcji pyłastej, następnie płukano go wodą po odwróconej osmozie i suszono. Zawierał wodę higroskopową w ilościach: $CH - 0,20\%$, $CH-Mn - 0,53\%$. Materiał charakteryzował się granulacją z zakresu $0,8 - 1,25$ mm. Naważki adsorbentów wykonano na wadze analitycznej Sartorius CP 3243-OCE z dokładnością pomiaru do $0,001$ g. Zawartość manganu była oznaczana metodą kolorymetryczną na spektrofotometrze DR 4000 HACH, według PN-C-04590-02:1992 [12]. Pomiar pH roztworów wodnych i wód podziemnych wykonano wieloparametrowym miernikiem HACH SensionTM 156 z elektrodą żelową.

3.1. Adsorpcja jonów Mn^{2+} -warunki statyczne

Badania adsorpcji jonów Mn^{2+} na chalcedonicy naturalnym i modyfikowanym w warunkach statycznych polegały na wytrząsaniu adsorbentu w roztworze $MnCl_2$ o stężeniu manganu około $4,3$ mg/L. Proces prowadzono w układach o $T=298\pm 0,2$ K i $pH=7,5$ oraz $T=282\pm 0,2$ K i $pH=7,5$. W pierwszej kolejności badano kinetykę procesu adsorpcji, stosując stałą dawkę adsorbentu, stałą ilość adsorptywu i zmienny czas kontaktu. Wyznaczanie izoterm adsorpcji prowadzono przy uprzednio określonym, stałym czasie kontaktu, stałej ilości adsorptywu i zmiennej dawce adsorbentu. Adsorpcję (a) określano mierząc wartość stężenia manganu w próbkach przed wytrząsaniem (C_0) oraz po wytrząsaniu (C_r) i obliczając wg równania:

$$a = \frac{C_0 - C_r}{m}, \text{ gdzie } m \text{ to masa próbki adsorbentu}$$

Na podstawie tak uzyskanych danych wyznaczano izotermy adsorpcji i ich współczynniki wg równań Langmuira i Freundlicha w postaci ogólnej:

$$a = a_m \frac{b \cdot C_r}{1 + b \cdot C_r}$$

$$a = kC_r^{\frac{1}{n}}$$

Dane doświadczalne wykorzystano do aproksymacji współczynników (a_m , b , n , k) powyższych równań funkcji, stosując minimalizację odchyień sumy kwadratów. Obliczenia prowadzone były w arkuszu kalkulacyjnym Excel, zastosowano moduł Solver.

3.2. Adsorpcja jonów Mn^{2+} -warunki dynamiczne

Metodyka badania adsorpcji jonów Mn^{2+} w warunkach dynamicznych została zaczerpnięta z Polskiej Normy PN-C-96124 [13]. W szklanej kolumnie o średnicy 22 mm umieszczono $100,0$ g adsorbentu i prowadzono filtrację roztworu $MnCl_2$ o stężeniu manganu około $4,3$ mg/L, którego pH wahało się w zakresie $6,0-7,0$. Eksperyment prowadzono w temperaturze otoczenia. Czas kontaktu roztworu ze złożem wynosił 10 minut. Złoże filtracyjne było izolowane od światła. Pojemność użytkową (P_u) adsorbentu określono jako ładunek jonów Mn^{2+} zatrzymany na złożu do momentu pojawienia się w filtracie manganu w stężeniu przewyższającym $0,05$ mg/L. Pojemność (P_c) całkowitą określono jako ładunek jonów Mn^{2+} zatrzymany na złożu do momentu wyrównania stężenia manganu w dopływie do kolumny i w filtracie.

3.3. Właściwości fizykochemiczne adsorbentów

Badania przeprowadzono dla chalcidonitu naturalnego i modyfikowanego oraz dla ich odpowiedników po procesie adsorpcji jonów Mn^{2+} w warunkach dynamicznych (*CH A* i *CH-Mn A*).

Powierzchnia właściwa oraz objętość porów adsorbentów zostały określone na podstawie pomiaru adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze 77,4 K. Pomiar wykonano w aparacie ASAP 2405 firmy Micromeritics. Do określenia wielkości powierzchni właściwej zastosowano metodę BET (Braunauera, Emmetta, Tellera). Całkowitą objętość porów, w zakresie średnic $1,7 - 300 \cdot 10^{-9}$ m, wyznaczono metodą BJH (Barreta, Joynera, Halenda). Przed pomiarem próbki były odgazowywane w temperaturze 473 K.

Analizę obszaru powierzchniowego przeprowadzono techniką spektroskopii fotoelektronów (XPS) na spektrometrze Escalab-210 firmy VG Scientific. Przy pomiarach zastosowano anodę Al ($K_{\alpha} = 1486,6$ eV) oraz ciśnienie rzędu $5 \cdot 10^{-9}$ mba. Do korekty skali energii wiązań wykorzystano zmierzoną wartość energii wiązania węgla ($BE = 285,00$ eV). Badaniom poddano obszar próbek o wymiarach 2×5 mm i głębokości do $4 \cdot 10^{-9}$ m.

Badania powierzchni adsorbentów prowadzone były na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) firmy LEO firmy Oxford Instruments Ltd.

Badania rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRD) powłoki pokrywającej chalcidonit modyfikowany przeprowadzono na aparacie D 5000 firmy Siemens. Widma dyfrakcyjne były mierzone przy pomocy promieniowania charakterystycznego miedzi – linii K_{α} . Próbkę była przygotowane poprzez starcie powłoki tlenków manganu z podłoża chalcidonitowego w zimnej wodzie destylowanej.

4. Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań prezentowane w niniejszym artykule są częścią pracy badawczej finansowanej z projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N523 006 32/0145.

4.1. Adsorpcja jonów Mn^{2+} -warunki statyczne

Na podstawie badania kinetyki procesu adsorpcji stwierdzono, że w temperaturze 298 K równowaga adsorpcyjna ustalała się w czasie 60 minut (rys. 1), a w temperaturze 282 K w czasie 120 minut. Zdecydowany wpływ na szybkość ustalenia się równowagi adsorpcyjnej ma temperatura układu. Jej obniżenie o 16 K wiązało się z dwukrotnym spowolnieniem procesu adsorpcji. Zbadana zależność jest zgodna z zasadami termodynamiki chemicznej, kiedy to w czasie ochładzania układu maleje jego entropia, a szybkość reakcji spada. Według empirycznej reguły Van't Hoffa przyrost temperatury o 10 K powoduje 2 – 4 krotny wzrost szybkości reakcji chemicznej.

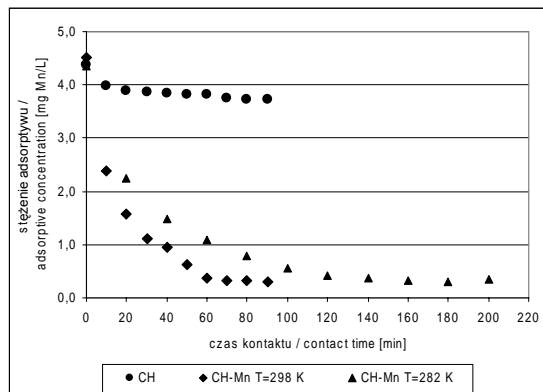
Równanie Freundlicha umożliwia opisanie funkcją izotermy danych doświadczalnych dla chalcidonitu naturalnego, natomiast w przypadku chalcidonitu modyfikowanego właściwsze jest równanie Langmuira. Dopasowanie modeli do danych doświadczalnych jest dobre lub bardzo dobre (tab. 1). Można więc przyjąć, że usuwanie jonów Mn^{2+} z roztworów

wodnych na chalcedonicie naturalnym zachodzi na drodze wielowarstwowej sorpcji fizycznej. Są to bardzo słabe oddziaływania adsorbent-adsorptyw, o czym świadczy wklęsły kształt izoterm. W przypadku chalcedonitu modyfikowanego zachodzi chemisorpcja. Modyfikacja chalcedonitu tlenkami manganu nadała jego powierzchni nowe właściwości fizykochemiczne, umożliwiające efektywną adsorpcję jonów Mn^{2+} . Średnia wartość pojemności adsorpcyjnej monowarstwy wynosi 1,025 mg Mn^{2+} /g adsorbentu. W zakresie przyjętej temperatury obniżenie jej o 16 K nie powoduje znaczącej zmiany pojemności adsorpcyjnej monowarstwy chalcedonitu modyfikowanego (tab. 1). Dla porównania Po-Yu Hu i inni [11] badając w warunkach statycznych adsorpcję jonów Mn^{2+} na piasku kwarcowym, pokrytym powłoką piroluzytu (krystalicznego MnO_2), otrzymali pojemność adsorpcyjną 0,381 mg Mn^{2+} /g adsorbentu.

Tab. 1. Wartości współczynników izoterm adsorpcji Mn^{2+} na chalcedonicie naturalnym i modyfikowanym.

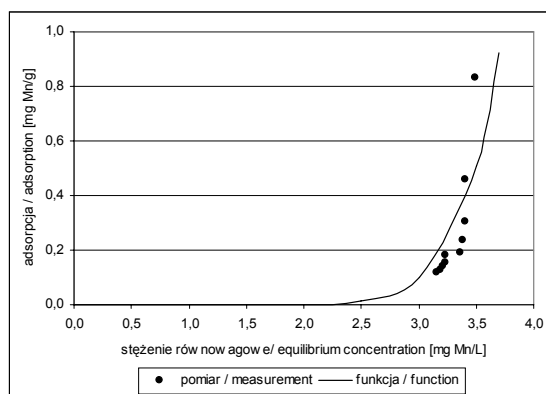
Tab. 1. Value of isotherms coefficients adsorption Mn^{2+} on natural and modified chalcedonite.

Chalcedonit naturalny / Natural chalcedonite			
Warunki / Conditions	n	k	r
T=298 K pH=7,5	$1 \cdot 10^{-6}$	0,094	0,88
Chalcedonit modyfikowany / Modified chalcedonite			
Warunki / Conditions	a_m	b	r
T=298 K pH=7,5	0,992	1,898	0,98
T=282 K pH=7,5	1,058	0,924	0,97



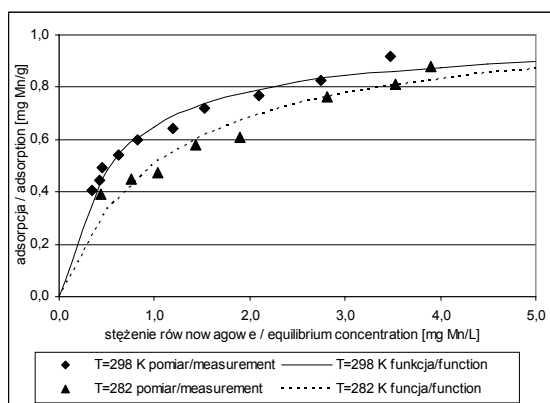
Rys. 1. Kinetyka adsorpcji Mn^{2+} na chalcedonicie naturalnym i modyfikowanym.

Fig. 1. Kinetics of adsorption Mn^{2+} on natural and modified chalcedonite.



Rys.2. Izoterma Freundlicha adsorpcji Mn^{2+} na chalcedonicie naturalnym.

Fig. 2. Freundlich adsorption isotherms of Mn^{2+} on natural chalcedonite.



Rys.3. Izoterma Langmuira adsorpcji Mn^{2+} na chalcedonicie modyfikowanym.

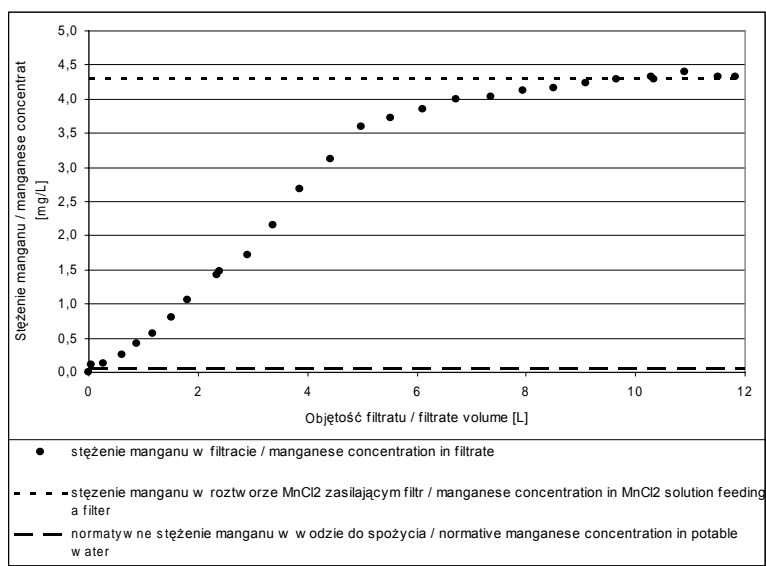
Fig. 3. Langmuir adsorption isotherms of Mn^{2+} on modified chalcedonite.

4.2. Adsorpcja jonów Mn^{2+} -warunki dynamiczne

W badaniu przepływowym adsorpcji jonów Mn^{2+} na chalcedonicie naturalnym najmniejszą wartością stężenia manganu w filtracie było 0,11 mg/L, a wartość 0,05 mg/L nie została osiągnięta, dlatego nie obliczono pojemności użytkowej złoża. W przebiegu izoplany strefa aktywnego odmanganiania praktycznie nie występuje i izoplana szybko wznosi się

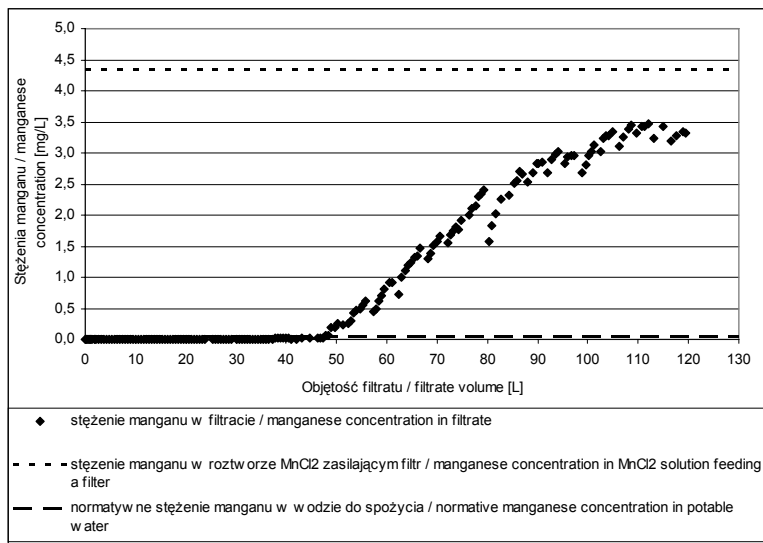
osiągając górne plateau (rys. 4). Chalcedonit naturalny posiada znikome właściwości adsorpcyjne w stosunku do jonów Mn^{2+} , o czym świadczy bardzo niska pojemność całkowita tego materiału ($0,149 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{g adsorbentu}$).

W przypadku chalcedonitu modyfikowanego obserwowano natychmiastowe obniżenie stężenia jonów Mn^{2+} w filtracie do wartości $0,00\text{-}0,03 \text{ mg/L}$. W przebiegu izoplany (rys. 5) można wyróżnić strefę aktywnego odmanganiania, której koniec limituje wielkość pojemności użytkowej ($2,053 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{g adsorbentu}$). Po niej następuje szybkie wyczerpywanie pojemności całkowitej złoża, widoczne jako stromy odcinek krzywej. Całkowita pojemność



Rys. 4. Izoplana adsorpcji Mn^{2+} na chalcedonicie naturalnym.

Fig. 4. Isoplan of adsorption Mn^{2+} on natural chalcedonite.



Rys.5. Izoplana adsorpcji Mn^{2+} na chalcedonicie modyfikowanym.

Fig. 5. Isoplan of adsorption Mn^{2+} on modified chalcedonite.

adsorpcyjna nie została osiągnięta. Nie prowadzono badań umożliwiających określenie udziału mikroorganizmów w procesie usuwania jonów manganu na chalcedonicie modyfikowanym. Pojemność adsorpcyjna chalcedonitu modyfikowanego była dwukrotnie wyższa w warunkach dynamicznych niż statycznych. Z innych, niepublikowanych badań autorki wynika, że chalcedonit modyfikowany można z powodzeniem wielokrotnie regenerować przy użyciu 0,3% roztworu $KMnO_4$. Chalcedonit modyfikowany można zaliczyć do złóż utleniających, które wymagają okresowej regeneracji, w celu odbudowania właściwości oksydacyjno-adsorpcyjnych. Efektywne odmanganianie w warunkach przepływowych nie wymagało jednak podniesienia pH wody powyżej wartości 7,0. Alternatywą są złoża katalityczne, takie jak Birm, G-1, Defeman, które odmanganiają wodę bez konieczności stosowania regeneracji, ale wymagają alkalizacji wody [6]. Klinoptylolit modyfikowany powierzchniowo dwutlenkiem manganu charakteryzuje się pojemnością użytkową 2,2 g Mn^{2+}/L złoża [3]. Pojemność użytkowe chalcedonitu modyfikowanego jest zbliżona z tą wartością.

4.3. Właściwości fizykochemiczne adsorbentów

Pokrycie chalcedonitu powłoką związków manganu powoduje niewielkie rozwinięcie jego powierzchni właściwej o 3,75 m²/g (tab. 2). Adsorpcja jonów Mn^{2+} na chalcedonicie naturalnym i modyfikowanym powoduje kolejne rozwinięcie ich powierzchni właściwej. Wzrasta ona odpowiednio: o 0,95 m²/g i 2,21 m²/g. Po-Yu Hu i inni [11] wskazują również na rozwój powierzchni właściwej piasku pokrytego MnO_2 w wyniku adsorpcji jonów Mn^{2+} . Chalcedonit naturalny i jego zmodyfikowana forma posiadają stosunkowo małe wartości powierzchni właściwej w porównaniu do takich adsorbentów jak węgiel aktywny, żele krzemionkowe, czy tlenek manganu. Całkowita objętość porów, w zakresie średnic

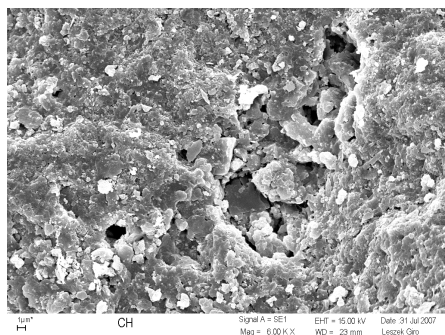
$1,7 \cdot 10^{-9} - 0,3 \cdot 10^{-6}$ m, w chalcedonicie naturalnym wynosi $0,033 \text{ cm}^3/\text{g}$ (tab. 2). Modyfikacja jego powierzchni nie wpływa znacząco na objętości porów. Obydwie formy chalcedonitu posiadają strukturę mezo- i makroporowatą. Nie obserwowano również istotnej zmiany w strukturze porów po poddaniu tych materiałów procesowi adsorpcji jonów Mn^{2+} . Biorąc pod uwagę to oraz fakt, że zmodyfikowana forma chalcedonitu wykazuje wielokrotnie większą pojemność adsorpcyjną jonów Mn^{2+} , można wnioskować że wielkość powierzchni właściwej i struktura materiału filtracyjnego nie jest w tym przypadku czynnikiem determinującym odman-ganianie wody. Dominującej roli należy upatrywać w budowie chemicznej jego powierzchni, posiadającej właściwości adsorpcyjne i utleniające.

Tab. 2. Wielkość powierzchni właściwej i objętości porów w adsorbentach przed (CH, CH-Mn) i po procesie adsorpcji Mn^{2+} (CH A, CH-Mn A).

Tab. 2. Value of the surface area and the pore volume in adsorbents before (CH, CH-Mn) and after adsorption Mn^{2+} (CH A, CH-Mn A).

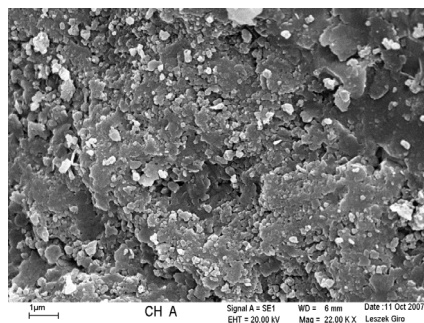
Adsorbent / Adsorbent	Powierzchnia właściwa / Surface area [m^2/g]	Objętość porów / Pore volume [cm^3/g]
CH	6,13	0,033
CH A	7,08	0,029
CH-Mn	9,88	0,030
CH-Mn A	12,09	0,035

Obrazy mikroskopowe umożliwiają obserwację i porównanie powierzchni materiałów. Modyfikacja chalcedonitu powoduje powleczenie jego powierzchni warstwą MnO_2 (BE=643,45 eV) i Mn_2O_4 (BE=641,73 eV), która posiada strukturę ziarnistą (rys. 8). MnO_2 odpowiedzialny jest za katalityczne utlenianie jonów Mn^{2+} podczas uzdatniania wody [3, 11]. Największe nagromadzenie tlenków manganu obserwowano w zagłębieniach, szczelinach i porach ziaren adsorbentu. Ich obecność wiąże się ze wzrostem powierzchni właściwej chalcedonitu po modyfikacji (tab. 2). Dla porównania na rys.6 przedstawiono powierzchnię chalcedonitu naturalnego w podobnym powiększeniu.



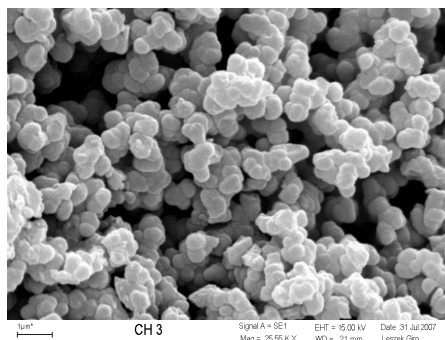
Rys. 6. Powierzchnia chalcedonitu naturalnego.

Fig. 6. Surface of natural chalcedonite.



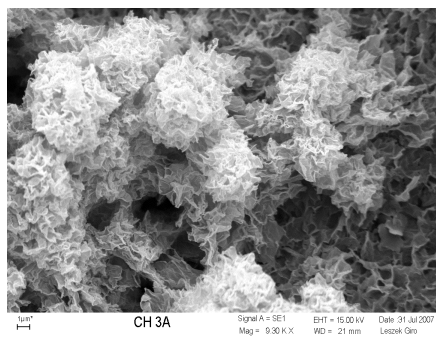
Rys.7. Powierzchnia chalcedonitu naturalnego po adsorpcji Mn^{2+} .

Fig. 7. Surface of natural chalcedonite after Mn^{2+} adsorption.



Rys. 8. Powierzchnia chalcedonitu modyfikowanego.

Fig. 8. Surface of modified chalcedonite.

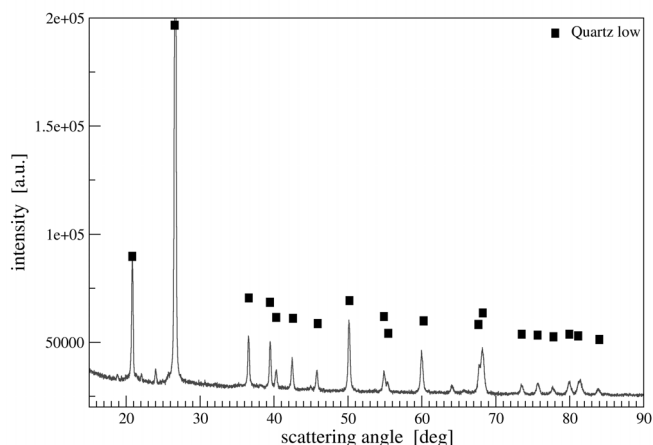


Rys.9. Powierzchnia chalcedonitu modyfikowanego po adsorpcji Mn²⁺.

Fig. 9. Surface of modified chalcedonite after Mn²⁺ adsorption.

Powierzchnia chalcedonitu modyfikowanego zmienia swój wygląd i strukturę w procesie adsorpcji jonów Mn²⁺. Ziarna pokrywa wtedy błoniasta, fraktalna struktura (rys. 9), dająca w efekcie kolejny wzrost powierzchni właściwej (tab. 2). Identyfikowano na niej mangan w postaci MnO₂ (BE=642,96 eV) i MnO (BE=641,06 eV), natomiast nie wykryto manganu w formie Mn₃O₄. Być może, podczas adsorpcji i utleniania jonów Mn²⁺ nie tylko MnO₂, ale przede wszystkim Mn₃O₄ redukuje się do MnO. Jednoznaczna interpretacja wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań. Na powierzchni chalcedonitu naturalnego, nie obserwowano zmian po procesie adsorpcji Mn²⁺ (rys. 6 i 7), prawdopodobnie dlatego, że złożo wykazało znikomą pojemność sorpcyjną.

Obraz dyfrakcyjny (rys. 10) pokazuje, że na powierzchni chalcedonitu modyfikowanego jedynym wykrywalnym składnikiem fazy krystalicznej jest kwarc, pochodzący od podłoża chalcedonitowego. Wskazuje to na amorficzną budowę pokrywających go związków manganu.



Rys. 10. Spektrogram rentgenowski powłoki chalcidonitu modyfikowanego.

Fig. 10. X-ray spectrum of the coat of modified chalcedonite.

5. Wnioski

Badania procesu adsorpcji jonów Mn^{2+} na chalcidonicie naturalnym w warunkach statycznych i przepływowych wykazały bardzo słabe oddziaływania adsorbent-adsorptyw, tym samym potwierdzając jego brak właściwości oksydacyjno-adsorpcyjnych.

W tych samych badaniach potwierdzono, że modyfikacja powierzchni chalcidonitu amorficzną formą MnO_2 i Mn_3O_4 nadaje mu właściwości oksydacyjno-adsorpcyjne względem jonów Mn^{2+} .

Chalcidonit jest dobrym nośnikiem tlenków manganu. Modyfikacja powierzchni chalcidonitu zmienia jej skład chemiczny, rozbudowuje strukturę oraz powierzchnię właściwą. Adsorpcja jonów Mn^{2+} powoduje dalsze rozwinięcie powierzchni właściwej adsorbentu.

Chalcidonit modyfikowany ze względu na swoje właściwości oksydacyjno-adsorpcyjne może być brany pod uwagę jako wypełnienie filtrów odmanganiających w technologii uzdatniania wody podziemnej. Wymaga to przeprowadzenia dodatkowych badań eksploatacyjnych, uwzględniających określenie trwałości wytworzonej powłoki.

Bbliografia

- [1] Al-Degs Y., Khraisheh M.A.M., Tutunji M.F. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Research* 2001, Vol. 35, No. 15, pp. 3724-3728.
- [2] Anielak A. M. Właściwości fizykochemiczne klinoptylolitu modyfikowanego ditlenkiem manganu. *Przemysł Chemiczny* 85/7 (2006), s.487-491.
- [3] Anielak A. M., Schmidt R. Zastosowanie zeolitów do uzdatniania wód podziemnych. Materiały z VI Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska”, Ustronie Morskie 2003, s. 349-364.
- [4] Anielak A. M., Świdarska R., Majewski A. Usuwanie arsenu z wód podziemnych na modyfikowanym klinoptylolicie. II Kongres Inżynierii Środowiska materiały, tom 1. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN 2005, vol. 32, s.105-112.
- [5] Chia-I Lee, Wan-Fa Yang, Cheng-I Hsieh. Removal of copper (II) by manganese-coated sand in a liquid fluidized-bed reactor. *Journal of Hazardous Materials* 2004, B114, pp. 45-51.
- [6] Gajowy E., Gajowy M., Ilecki W. Poprawa efektywności usuwania jonów żelaza i manganu przy uzdatnianiu wód podziemnych na małych stacjach uzdatniania wody. *VI Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”*, Tom 1, s. 529-540, Poznań 2004.
- [7] Jeż-Walkowiak J., Sozański M. M., Weber Ł. Wykorzystanie piasku chalcedonitowego do uzdatniania wody podziemnej z ujęcia wrzesińskiego. *Materiały z Konferencji Naukowo-Technicznej ‘Sanitacja Wsi’*, SGGW, Warszawa 2004.
- [8] Kosk I., Pabis J., Tchórzewska D. Ocena jakościowo-ilościowa poszczególnych odmian surowców krzemionkowych występujących w złożu Teofilów i produktów jego przeróbki. IMMB, Kraków 1995, Projekt celowy Nr 7 7668 94 C/1969.
- [9] Koulouris G. Dynamic studies on sorption characteristics of ²²⁶Ra on manganese dioxide. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*. 1995, Vol. 193, No. 2, pp. 269-279.
- [10] Piech A. Wykorzystanie diatomitów karpaccich modyfikowanych powierzchniowo do usuwania arsenu z roztworów wodnych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska* 2007 z.43 [241], s.49-56.
- [11] Po-Yu Hu, Yung-Hsu Hsieh, Jen-Ching Chen, Chen-Yu Chang. Characteristics of manganese-coated sand using SEM and EDAX analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 272 (2004), pp. 308-313.
- [12] Polska Norma PN-C-04590-02:1992 „Woda i ścieki. Badania zawartości manganu. Oznaczanie manganu metodą nadmanganianową” 1992 r.
- [13] Polska Norma PN-C-96124:1997 „Węgłe aktywne. Oznaczanie pojemności sorpcyjnej” 1997 r.

- [14] Qingwen Li, Guoan Luo, Juan Li, Xi Xia. Preparation of ultrafine MnO_2 powders by the solid state method reaction of $KMnO_4$ with $Mn(II)$ salts at room temperature. *Journal of Materials Processing Technology* 137 (2003), pp. 25-29.
- [15] Schmidt R., Anielak A. M. Adsorpcja $Cr(III)$ na klinoptylolicie naturalnym i modyfikowanym manganem. Materiały z VIII Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska”, Darłówko 2007, s. 503-513.
- [16] Siwiec T., Michel M. M., Granops M. Badanie efektywności uzdatniania wody na złożu chalcedonitowym oraz badanie wybranych parametrów chalcedonitu. *VI Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”* Poznań 2004, Tom 2, s. 185-194.
- [17] Siwiec T. Warunki płukania jednowarstwowych i dwuwarstwowych filtrów pospiesznych. *Rozprawy Naukowe i Monografie*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2007.
- [18] Sozański M. M., Jeż-Walkowiak J., Weber Ł., Szambelańczyk K. Badania w skali pilotowej i technicznej odżelaziania i odmanganiania wód podziemnych w procesie filtracji przez złoża chalcedonitowe. *Instal* 10/2007, s. 60-64.
- [19] Sukriti Bhusan Kanungo, Sushree Swarupa Tripathy, Santosh Kumar Mishra, Biswanath Sahoo, Rajeev. Adsorption of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} onto amorphous hydrous manganese dioxide from simple (1-1) electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 269 (2004), pp. 11-21.
- [20] Sushree Swarupa Tripathy, Bersillon J.L., Krishna Gopal. Adsorption of Cd^{2+} on hydrous manganese dioxide from aqueous solution. *Desalination* 194 (2006), pp. 11-21.
- [21] Sushree Swarupa Tripathy, Sukriti Bhusan Kanungo, Santosh Kumar Mishra. The electrical double layer at hydrous manganese dioxide/ electrolyte interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 241 (2001), pp. 112-119.
- [22] Weber Ł., Szambelańczyk K. Badania technologiczne nad uzdatnianiem wody podziemnej na złożach chalcedonitowych na Stacji Uzdatniania Wody – Nowy Folwark. *Forum Eksploatatora* 1/2006 (22) s. 31-33.

