



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

AlPO-11 adsorbentinių savybių tyrimai vandens valymui nuo metalų jonų

Baigiamasis magistro projektas

Nedas Našlėnas

Projekto autorius

Doc. dr. Andrius Jaskūnas

Vadovas

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

AlPO-11 adsorbentinių savybių tyrimai vandens valymui nuo metalų jonų

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Nedas Našlėnas

Projekto autorius

Doc. dr. Andrius Jaskūnas

Vadovas

Doc. dr. Rasa Šlinkšienė

Recenzentė

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Nedas Našlėnas

AlPO-11 adsorbentinių savybių tyrimai vandens valymui nuo metalų jonų

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Nedas Našlėnas

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanė
prof dr. V. Kitrytė-Syrpa

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros
vedėja doc. dr. Kristina Kantminienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-22
2025 m. gegužės mėn. 20 d.

2025 m. kovo mėn. 3 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema ALPO-11 adsorbicinių savybių tyrimai vandens valymui nuo metalų jonų

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – susintetinti aliumofosfatų ceotipus ir ištirti gautos medžiagos pritaikomumą kaip adsorbento vandens valymui nuo sunkiųjų metalų jonų.

Darbo uždaviniai:

- parinkti optimalias sąlygas aliumofosfatų ceotipų sintezei;
- atlikti adsorbiciją su pagamintu ceotipu ir struktūriškai panašiu komerciškai prieinamu adsorbentais, nustatyti adsorbicijos proceso pobūdį ir apskaičiuoti adsorbicijos pasirinktų pusiausvyros ir kinetikos izotermų modelių parametrus;
- nustatyti adsorbentų adsorbicijos mechanizmus ir palyginti adsorbicines savybes;
- parinkti adsorbentą ir sudaryti vandens nuotekų valymo nuo sunkiųjų metalų technologijos schemą.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2024 m. kovo 6 d. potvarkiu Nr. V25-02-10 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

Doc. dr. Andrius Jaskūnas

2025-03-03

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Nedas Našlėnas
(studento vardas, pavardė)

2025-03-03
(parašas, data)

Našlėnas, Nėdas. AlPO-11 adsorbėinių savybių tyrimai vandens valymui nuo metalų jonų. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Andrius Jaskūnas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų kryptių grupė): Chemijos inžinerija, Inžinerijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: adsorbėcija, izotermų modeliai, aliumofosfatai, mikroporiniai.

Kaunas, 2025. 66 p.

Santrauka

Vandens tarša yra tarp populiariausių aplinkosaugos problemų pramoniniuose pasaulio regionuose. Dėl unikalių savybių sunkieji metalai vandenyje gali tapti vėžinių susirgimų, hormonų disbalanso, organų nepakankamumo priežastimi. Sunkiųjų metalų valymui vienas dažniausiai naudojamų metodų yra heterogeninė adsorbėcija. Potencialiais vandenvalai tinkamais adsorbentais yra laikomi aliumofosfatų ceotipai, pasižymintys mikroporomis ir neutralia struktūra. Projekto tyrimo metu taikomi du sintezių būdai kristaliniams ceotipams gauti – mikrobangų hidroterminis ir jonotermis. Gautų produktų kristalinė sudėtis ir dalelių morfologija vertinami Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA), skenuojamosios elektroninės mikroskopijos (SEM), Rentgeno spindulių energijos spektroskopijos (EDS) metodais. Terminės savybės analizuojamos vienalaikės terminės analizės (VTA) metodu, paviršiaus plotas vertinamas Brunauerio-Emeto-Telerio (BET) metodu. Remiantis RSDA rezultatais nustatyta, kad gauti tiksliniai AEL struktūros tipo AlPO-11 ceotipai, SEM nuotraukose matoma AEL būdinga rombinė singonija, EDS rezultatai rodo neutralumą patvirtinantį aliuminio ir fosforo jonų santykį artimą vienetui. AlPO-11 adsorbėcinės savybės Pb^{2+} vandeniniuose tirpaluose lyginamos su NaA ceolito; nustatyta, kad abiejų adsorbentų adsorbėcijos pobūdis artimas I tipo adsorbėcijos izotermai, indikuojančiai mikroporinę adsorbėciją. Procesio mechanizmui nustatyti naudojami adsorbėcijos pusiausvyros ir kinetikos izotermų modeliai. Adsorbėcijos pusiausvyrai tirti naudojami Lengmiūro, Freundlichio, Temkino, Dubinino-Raduškevičiaus ir Toto modeliai. Ant AlPO-11 ir NaA adsorbentų vykstantiems procesams aprašyti tinkamiausi yra Lengmiūro ir Toto modeliai. Adsorbėcijos talpa AlPO-11 adsorbentui patikimiau nustatoma netiesiniu Toto modeliu, $q_{mTo} = 391,53$ mg/g, o NaA – netiesiniu Lengmiūro modeliu $q_{mL} = 736,33$ mg/g. Temkino modelio parametro b_T reikšmės rodo, kad AlPO-11 adsorbento paviršiuje vykstančių sąveikų energija yra reikšmingai mažesnė nei NaA; tai indikuoja stipresnes adsorbento sąveikas su ceolitu. Kinetikai tirti pasirinkti pseudo-pirmojo laipsnio, pseudo-antrojo laipsnio, Eloviciaus ir vidinės dalelių difuzijos (IPD) metodai. Nustatyta, kad IPD modelis nėra tinkamas abiejų sistemų apibūdinimui, sąveikos yra daugiastadijinės. Abiems adsorbentams kaip tinkamiausi priskiriami pseudo-antrojo laipsnio ir Eloviciaus modeliai, indikuojantys cheminę adsorbėciją. Nustatyta, kad adsorbėcijos pobūdis matematiškai įvardijamas turintis negrįžtamas chemines sąveikas, tačiau tokį pobūdį gali nulemti mikroporų buvimas adsorbentų struktūroje. Remiantis visais rezultatais, AlPO-11 adsorbento, laikoma, kad pagrindinis mechanizmas yra fizikinė adsorbėcija, o NaA – jonų mainų mechanizmas.

Našlėnas, Nėdas. Adsorptive Properties of AlPO-11 for Water Purification from Metal Ions. Master's Final Degree Project / supervisor Assoc. Prof. Dr. Andrius Jaskūnas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Chemical Engineering, Engineering Sciences.

Keywords: adsorption, isotherm models, aluminophosphate, microporous.

Kaunas, 2025. 66 p.

Summary

Water pollution is one of the top environmental problems in industrialised regions of the world. Due to their unique properties, heavy metals in water can cause development of cancer, hormone imbalances and organ failure. One of the most commonly used methods for the treatment of heavy metals is heterogeneous adsorption. Microporous aluminophosphate zeotypes with a signature neutral structure are considered as potential adsorbents suitable for water treatment. Two synthesis methods for obtaining crystalline zeotypes, microwave hydrothermal and ionothermal, are used in the project study. The crystalline composition and particle morphology of the resulting products are evaluated by X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy diffraction spectroscopy (EDS). Thermal properties are analysed by the simultaneous thermal analysis (STA) method and surface area is assessed by the Brunauer-Emeth-Teller (BET) method. The XRD results showed that the target AEL structure type AlPO-11 zeotypes were obtained, the SEM images show the characteristic rhombohedral syngony of AEL and the EDS results show a neutrality-confirming ratio of aluminium to phosphorus atoms close to unity. The adsorption properties of AlPO-11 in aqueous solutions of Pb^{2+} are compared with those of the NaA zeolite; it is found that the adsorption profile of both adsorbents is close to the type I adsorption isotherm, indicating microporous adsorption. Adsorption equilibrium and kinetic isotherm models are used to determine the process mechanism. The Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich and Tóth models are used to study adsorption equilibrium. The Langmuir and Tóth models are the most suitable for describing the processes occurring on AlPO-11 and NaA adsorbents. The adsorption capacity of AlPO-11 adsorbent is more reliably determined by the nonlinear Tóth model, $q_{mTo} = 391,53$ mg/g, and that of NaA by the nonlinear Langmuir model, $q_{mL} = 736,33$ mg/g. The values of the Temkin model parameter b_T indicate that the energy of interactions on the surface of the AlPO-11 adsorbent is significantly lower than for NaA, indicating stronger interactions of the adsorbent with the zeolite. The pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and internal particle diffusion (IPD) methods were chosen to study the kinetics. The IPD model was found to be inadequate to describe both systems as the interactions are multistationary. The pseudo-second-order and Elovich models indicating chemisorption are the most appropriate for both adsorbents. The nature of the adsorption was found to be mathematically defined as having irreversible chemical interactions, but this nature may be determined by the presence of micropores in the adsorbent structure. Based on all the results, AlPO-11 adsorbent is considered to have physisorption as the main mechanism, while adsorption on NaA is considered to be governed by an ion-exchange mechanism.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų sąrašas	11
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. Pramoninė adsorbcija	15
1.1.1. Periodinis procesas	15
1.1.2. Nuolatinis procesas.....	15
1.2. Adsorbcijos mechanizmai	17
1.3. Adsorbentų ir adsorbcijos proceso klasifikacija	18
1.3.1. Histerizės tipai	19
1.4. Adsorbcijos procesų modeliavimas	21
1.4.1. Adsorbcijos pusiausvyros izotermos modeliai	21
1.4.2. Adsorbcijos kinetikos izotermos modeliai	27
1.5. Aliumosilikatai ir aliumofosfatai.....	29
2. Tiriamoji dalis.....	32
2.1. Medžiagos ir metodai	32
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	35
2.2.1. Charakterizavimas	35
2.2.2. Adsorbcijos pusiausvyros tyrimas	39
2.2.3. Adsorbcijos kinetikos tyrimas	45
3. Inžinerinė dalis.....	52
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	54
Išvados	60
Literatūros sąrašas	61
Priedai.....	67
1 priedas. AlPO-11 adsorbcijos pusiausvyros izotermų modelių priklausomybės	67
2 priedas. NaA adsorbcijos pusiausvyros izotermų modelių priklausomybės	69
3 priedas. AlPO-11 adsorbcijos kinetikos izotermų modelių priklausomybės.....	71
4 priedas. NaA adsorbcijos kinetikos izotermų modelių priklausomybės	74

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Parametro R_L vertinimas	24
2 lentelė. Švino atominės absorbcijos spektrinės analizės sąlygos	34
3 lentelė. Elementinė produktų 11-H ir 11-J sudėtis	37
4 lentelė. AlPO-11 adsorbento pusiausvyros izotermų modelių parametrai ir statistiniai rodikliai .	40
5 lentelė. NaA adsorbento pusiausvyros izotermų modelių parametrai ir statistiniai rodikliai	43
6 lentelė. Eksperimentinės q_e vertės skirtingose pradinėse koncentracijose	45
7 lentelė. AlPO-11 adsorbento kinetikos izotermų modelių parametrai ir statistiniai rodikliai	47
8 lentelė. NaA adsorbento kinetikos izotermų modelių parametrai ir statistiniai rodikliai	49
9 lentelė. Adsorbentų AlPO-11 ir NaA pseudo-antrojo modelio pradinės adsorbcijos greičio h reikšmės	51
10 lentelė. Cheminių medžiagų ženklinimas, pavojingumo ir atsargumo frazės	54
11 lentelė. Pirmosios pagalbos priemonės esant poveikiui nuo tyrime naudotų cheminių medžiagų	56
12 lentelė. Gaisro gesinimo priemonės esant gaisrui tyrimo atlikom vietoje	58

Paveikslų sąrašas

1 pav. Paieškos „heavy metal removal“, pirmojo 1000-čio pagal aktualumą surūšiuotų duomenų bazėje „Web of science“ straipsnių dažniausių terminų žemėlapis. Sugeneruota su „Vosviewer“ programine įranga.....	12
2 pav. Serijinės adsorbcijos principinė schema.....	15
3 pav. Nejudančio sluoksnio adsorbcijos principinė schema.....	16
4 pav. Judančio sluoksnio adsorbcijos principinė schema.....	16
5 pav. Pseudoverdančio sluoksnio adsorbcijos principinė schema.....	16
6 pav. Pulsuojančio sluoksnio adsorbcijos principinė schema. Skirtingos tekstūros paveiksle yra adsorbento sluoksniai	17
7 pav. Adsorbcijos ir desorbcijos tipai. Punktyrine linija vaizduojama desorbcija [10, 14, 15].....	18
8 pav. Histerizės kilpų tipai. Punktyrine linija vaizduojama desorbcija [10, 14]	20
9 pav. Stulpelio formos poros [14].....	20
10 pav. Butelio formos poros [14]	20
11 pav. Plokštelių formos poros [14]	21
12 pav. Nepastovios formos poros [14]	21
13 pav. Ceolito struktūros fragmentas	29
14 pav. LTA struktūrinio tipo elementarioji kristalinė gardelė.....	29
15 pav. Ceotipo struktūros fragmentas.....	30
16 pav. AEL struktūrinio tipo elementarioji kristalinė gardelė.....	30
17 pav. Aliumofosfatų ceotipų sintezės reakcijos lygtis.....	32
18 pav. Bandinių rentgenogramos: 1 – 11-H nekaitintas, 2 – 11-H kaitintas, 3 – 11-J nekaitintas, 4 – 11-J kaitintas; * – aliumofosfatas AlPO-11, • – berlinitas, rombinė singonija AlPO ₄ (PDF 72-1161), ► – berlinitas, trigoninė singonija AlPO ₄ (PDF 47-599)	36
19 pav. VTA duomenys: a – 11-H, b – 11-J; 1 – TGA kreivė, 2 – DSK kreivė.....	36
20 pav. SEM nuotraukos: a – 11-H, didinimas × 3000; b – 11-J, didinimas × 3000; c – 11-H, didinimas × 5000; d – 11-J, didinimas × 5000.....	37
21 pav. EDS žemėlapių matomieji laukai: a – 11-H, didinimas × 2000, b – 11-J, didinimas × 1000; EDS žemėlapiai: c – 11-H, didinimas × 2000, d – 11-J, didinimas × 1000	38
22 pav. Pb ²⁺ jonų adsorbcijos pusiausvyros izotermos ant adsorbentų 1 – NaA ir 2 – AlPO-11	39
23 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 Lengmiūro pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma	42
24 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 Toto adsorbcijos pusiausvyros izotermos modelio netiesinė forma	42
25 pav. Adsorbcijos ant NaA Lengmiūro pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma	44
26 pav. Adsorbcijos ant NaA Toto adsorbcijos pusiausvyros izotermos modelio netiesinė forma..	45
27 pav. Adsorbcijos kinetikos izotermos: a – AlPO-11; b – AlPO-11 1 g/L pradinės koncentracijos kinetinė kreivė; c – NaA; d – NaA 1 g/L pradinės koncentracijos kinetinė kreivė.....	46
28 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 pseudo-antrojo laipsnio adsorbcijos kinetikos izotermos modelio tiesinė forma	48
29 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 Elovičiaus adsorbcijos kinetikos izotermos modelio netiesinė forma: a – visų koncentracijų; d – 1 g/L pradinės koncentracijos.....	48
30 pav. Adsorbcijos ant NaA pseudo-antrojo laipsnio adsorbcijos kinetikos izotermos modelio tiesinė forma.....	50

31 pav. Adsorbcijos ant NaA Elovičiaus adsorbcijos kinetikos izotermos modelio netiesinė forma: a – visų koncentracijų; d – 1 g/L pradinės koncentracijos	50
32 pav. Vandens valymo nuo sunkiųjų metalų adsorbcijos būdu technologijos schema: 1 – filtras; 2 – filtratas; 3 – bandinių paėmimo ir koncentracijų matavimo įrengimas; 4 – išcentrinis siurblys; 5, 13 – debitometras; 6, 11 – trišakis vožtuvas; 7 – adsorbcinė kolona 1; 8 – adsorbcinė kolona 2; 9, 10, 12 – sferinis vožtuvas; 14 – išvalyto vandens talpa; 15 – kolonų plovimo tirpalo talpa; a, b – nuotekų valymo srautai; c, d – adsorbcijos kolonų plovimo srautai	52
33 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 Lengmiūro pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma	67
34 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 Freundlichio pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma	67
35 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 Temkino pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma	68
36 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 D-R pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma	68
37 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 Toto pusiausvyros izotermos modelio netiesinė forma	68
38 pav. Adsorbcijos ant NaA Lengmiūro pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma	69
39 pav. Adsorbcijos ant NaA Freundlichio pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma	69
40 pav. Adsorbcijos ant NaA Temkino pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma	69
41 pav. Adsorbcijos ant NaA D-R pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma.....	70
42 pav. Adsorbcijos ant NaA Toto pusiausvyros izotermos modelio netiesinė forma	70
43 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 pseudo-pirmojo laipsnio kinetikos izotermos modelio kreivės: a – tiesinė forma; b – 20 g/L ir 1 g/L pradinių koncentracijų netiesinė forma; c – 1 g/L pradinės koncentracijos netiesinė forma	71
44 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 pseudo-antrojo laipsnio kinetikos izotermos modelio kreivės: a – tiesinė forma; b – visų pradinių koncentracijų netiesinė forma; c – 1 g/L pradinės koncentracijos netiesinė forma	72
45 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 Elovičiaus kinetikos izotermos modelio kreivės: a – tiesinė forma; b – visų pradinių koncentracijų netiesinė forma; c – 1 g/L pradinės koncentracijos netiesinė forma.....	73
46 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 IPD kinetikos izotermos modelio kreivės: a – visų pradinių koncentracijų tiesinė forma; b – 1 g/L pradinės koncentracijos tiesinė forma.....	73
47 pav. Adsorbcijos ant NaA pseudo-pirmojo laipsnio kinetikos izotermos tiesinio modelio kreivės	74
48 pav. Adsorbcijos ant NaA pseudo-antrojo laipsnio kinetikos izotermos modelio kreivės: a – tiesinė forma; b – visų pradinių koncentracijų netiesinė forma; c – 1 g/L pradinės koncentracijos netiesinė forma.....	74
49 pav. Adsorbcijos ant NaA Elovičiaus kinetikos izotermos modelio kreivės: a – tiesinė forma; b – visų pradinių koncentracijų netiesinė forma; c – 1 g/L pradinės koncentracijos netiesinė forma.....	75
50 pav. Adsorbcijos ant NaA IPD kinetikos izotermos tiesinio modelio kreivės.....	75

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

Assoc. Prof. – docentas (angl. *associate professor*);

BET – Brunauerio-Emeto-Telerio [modelis];

Doc. – docentas;

Dr. – daktaras;

D-R – Dubinino-Raduškevičiaus [modelis];

EDS – energijos difrakcijos spektroskopija (angl. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*);

IPD – vidinės dalelių difuzijos [modelis] (angl. *intra-particle diffusion*);

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (angl. *X-ray diffraction (XRD) analysis*)

SDA – struktūrą orientuojantys agentai (angl. *structure directing agents*);

SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija;

DPA – *n*-dipropilaminas;

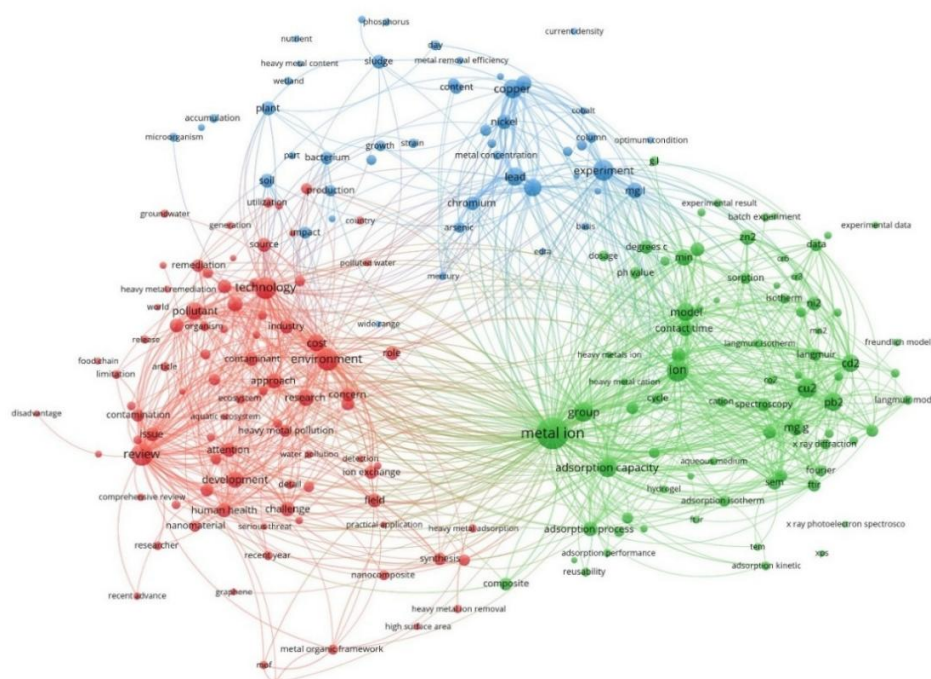
VTa – vienalaikė terminė analizė (angl. *simultaneous thermal analysis (STA)*).

Ivadas

Tarp plačiausiai tyrinėjamų aplinkosaugos problemų patenka ir vandens tarša. Į šios problemos sprendimą orientuotas 6-asis Jungtinių Tautų darnaus vystymosi tikslas „Švarus vanduo ir higiena“ (angl. *Clean water and sanitation*). Plati pramonės plėtra, ypač besivystančiose šalyse, lemia nuotekų ir geriamojo vandens taršą sunkiųjų metalų jonais [1–3]. Jie turi savybę koordinuoti kitas molekules ir jonus, tai lemia įvairių baltyminių struktūrų denatūravimą, dėl ko sutrinka hormonų ar fermentų veikla, sukeliamas hormonų disbalansas ir organų veiklos sutrikimai. DNR ir RNR struktūrų koordinavimas netiesiogiai didina vėžinių susirgimų riziką įvairaus amžiaus žmonėms [1, 3]. Pagal Pasaulio sveikatos organizacijos (PSO) nustatytas sunkiųjų metalų koncentracijų ribas geriamajame vandenyje [4], daugelyje žemynų viršijamos Pb(II), Cr(III), Hg(II) jonų koncentracijos, mažiau paplitusi tarša Fe(III), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) jonais [1].

Vienas tvaresnių ir efektyvesnių būdų valyti vandenį nuo sunkiųjų metalų – adsorbcija. Lyginant ją su kitais vandens valymo būdais, kaip chemine koaguliacija ir nusodinimu, flotacija ar elektrochemine sunkiųjų metalų redukcija, adsorbcija išsiskiria paprastesne eksploatacija, efektyvumu ir kaina [5]. Reiktų pastebėti, kad sunkiųjų metalų jonų valyme adsorbcija yra plačiausiai naudojamas metodas. Tai patvirtina dažniausiai pasikartojančių žodžių žemėlapis – duomenų bazėje „*Web of Science*“ naudojant paieškos frazę „sunkiųjų metalų valymas“ (angl. „*heavy metal removal*“) pirmųjų 1000 straipsnių santraukose daugiau nei 10 kartų aptikti žodžiai matomi 1 pav. Pastebimi terminai „adsorbcijos talpa“, „adsorbcijos izoterma“, „adsorbcijos kinetika“, „jonų mainai“, kai su kitais metodais susiję terminai neišsiskiria.

Vis plačiau tyrinėjami didelį potencialą kaip adsorbentai turintys aliumofosfatai. Unikalioms jų savybėms, kaip struktūros neutralumas, platus intervalas kristalinėje gardelėje esančių viendimensinių porų dydžių, suteikia galimybę aliumofosfatus panaudoti kaip efektyvius adsorbentus, kurie taip pat gali būti nesudėtingai perdirbami [6].



1 pav. Paieškos „*heavy metal removal*“, pirmojo 1000-čio pagal aktualumą surūšiuotų duomenų bazėje „*Web of science*“ straipsnių dažniausių terminų žemėlapis. Sugeneruota su „*Vosviewer*“ programine įranga

Darbo tikslas – susintetinti aliumofosfatų ceotipus ir ištirti gautos medžiagos pritaikomumą kaip adsorbento vandens valymui nuo sunkiųjų metalų jonų.

Darbo uždaviniai:

- parinkti optimalias sąlygas aliumofosfatų ceotipų sintezei;
- atlikti adsorbciją su pagamintu ceotipu ir struktūriškai panašiu komerciškai prieinamu adsorbentais, nustatyti adsorbcijos proceso pobūdį ir apskaičiuoti adsorbcijos pasirinktų pusiausvyros ir kinetikos izotermų modelių parametrus;
- nustatyti adsorbentų adsorbcijos mechanizmus ir palyginti adsorbcines savybes;
- parinkti adsorbentą ir sudaryti vandens nuotekų valymo nuo sunkiųjų metalų technologijos schemą.

1. Literatūros apžvalga

Adsorbcija – heterogeninis procesas, kai skysčių arba dujų – ši fazė vadinama adsorbatu – molekulės kaupiasi ant laisvosios energijos paviršiuje turinčios fazės – adsorbento. Kitaip nei absorbcija, kuri vyksta per visą absorbento tūrį, adsorbcija vyksta tik fazės paviršiuje, taigi proceso termodinamika ir kinetika yra nulemiama adsorbento paviršiaus savybių. Visi paviršiai turi didesnę ar mažesnę giminingumą adsorbato molekulėms, tačiau tik didesnę paviršiaus energiją turintys gali adsorbuoti reikšmingą kiekį medžiagų.

Ieškant potencialių natūralių adsorbentų, kaip ceolitai ar pirolizės produktai (angl. *char*), arba kuriant naujus adsorbentus, kaip aliumofosfatai, adsorbentų paviršiaus energiją siekiama reguliuoti varijuojant įvairiais veiksniais. Pavyzdžiui, katalizėje, kada patys adsorbentai naudojami kaip katalizatoriai, aktualu didinti paviršiaus energiją, nes tokiu būdu efektyvinamas ne tik adsorbcijos procesas, bet ir pati katalizė [7].

Paviršiaus energijos kiekiui įtakos turi įvairūs faktoriai [8].

1. **Medžiagos kristališkumas.** Paviršiaus energija gali skirtis priklausomai nuo to, ar medžiaga yra amorfinė ar kristalinė, o pastarosioms įtaką taip pat daro atomų tankis kristalografinėje plokštumoje.
2. **Paviršiaus funkcinės grupės ir elektronų tankis.** Tam tikros funkcinės grupės (pavyzdžiui, hidroksigrupės) gali reaguoti su adsorbato molekulėmis, taip pat sudaryti su jomis vandenilinius ryšius. Kai kurie adsorbentai (ceolitai, metalų oksidai) gali veikti kaip Luiso rūgštys ar bazės dėl mažesnio ar didesnio elektronų tankio paviršiuje.
3. **Paviršiaus morfologija.** Kai kurios medžiagos, o ypač adsorbentai, neretai pasižymi porėtumu – poros ne tik didina paviršiaus plotą, bet dėl sudėtingesnės paviršiaus morfologijos sudaro sąlygas atsirasti nekompensuotiems ryšiams, kas galiausiai didina paviršiaus energiją.
4. **Aplinkos sąlygos.** Temperatūra, panašiai kaip cheminėse reakcijose, lemia adsorbcijos pusiausvyrą. Tirpalo pH taip gali turėti įtakos paviršiams su funkcinėmis grupėmis, nes esant tam tikroms pH vėrtėms minėtos grupės gali prisijungti protonus arba jonizuotis.
5. **Savitasis paviršiaus plotas.** Tai adsorbentų parametras, nusakantis paviršiaus plotą adsorbento masės vienetu. Dažniausiai paviršiaus plotui nustatyti naudojamas Brunauerio-Emeto-Tellerio (BET) metodas, kai naudojamos N_2 dujos ir vykdoma dujų adsorbcija ir desorbcija [9].

Paviršiaus plotas BET metodu dažniausiai nustatomas naudojant N_2 dujas jų virimo temperatūroje (77 K). Pirmiausia adsorbentas yra nusauginamas, pašalinamos pašalinės dujos. Santykis P/P_0 didinamas tam tikrais diskrečiais intervalais, sulaukiama pusiausvirojo taško ir fiksuojamas pradžioje nustatyto slėgio pasikeitimas. Pasiekus tam tikrą priimtina P/P_0 , santykinis slėgis mažinamas ir toliau stebima adsorbento masė. Taip gaunami desorbcijos duomenys, skirti fizikinės adsorbcijos ir histerizės tipams nustatyti. Vis dėlto, azoto naudojimas priklauso nuo paviršiaus cheminės struktūros ir mikroporų buvimo. Azotas, kai adsorbento paviršius turi polinių grupių (pavyzdžiui, ceolitai, oksidai, metalo-organinės struktūros), gali sudaryti tetrapolio (angl. *quadrupole*) būseną, dėl kurios gali atsirasti sąveikos su šalia adsorbuotomis ar terpėje tebesančiomis N_2 molekulėmis. Taip pat dėl žemesnės naudojamos temperatūros azoto adsorbcijos BET metode, mikroporos užpildomos labai žemame santykiname slėgyje. Dėl to apsunkėja tiek matavimas, kada yra sudėtingiau pasiekti pusiausvirą adsorbuotą N_2 kiekį, tiek pačių mikroporų nustatymas, kadangi nedideli slėgio pakeitimai reikšmingai keičia adsorbcijos kreivės pobūdį (7 pav.) [10, 11].

Siekiant spręsti problemas su azoto naudojimu BET paviršiaus ploto nustatymui, naudojamos argono dujos 87 K temperatūroje, kada argonas dar yra skystoje formoje. Ar yra visiškai inertiškos dujos, todėl išvengiama tetrapolio būsenos formavimosi. Taip pat aukštesnė temperatūra, nustatyta, pastumia mikroporų pildymąsi link aukštesnių santykinio slėgio verčių, taip yra palengvinamas jų nustatymas ir bendrai adsorbcijos ir histerizės analizė [10].

1.1. Pramoninė adsorbcija

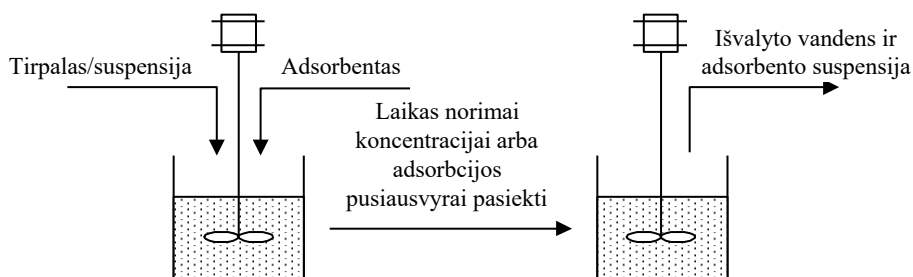
Tinkamas fazių sąlytis efektyviam adsorbcijos procesui yra būtinas tiek laboratorinėje, tiek pramoninėje sistemose, todėl, priklausomai nuo poreikio, kainos ar kitų faktorių, taikomos įvairios adsorbcijos įrenginių konfigūracijos.

Adsorbcija gali būti vykdoma dviem būdais: periodiniu ir nuolatiniu būdu.

1.1.1. Periodinis procesas

Periodinis procesas (angl. *discontinuous process*) paprastai taikomas laboratorinėmis sąlygomis arba atliekant nedideles vandens valymo operacijas. Lyginant su nuolatiniu, periodinis procesas yra pigesnis, nes jo taikymui nereikalinga sudėtinga įranga, visi sistemos parametrai, kaip pH, temperatūra, sąlyčio laikas, yra lengvai kontroliuojami. Adsorbcija tokiose sistemose vykdoma iki siekiamos teršalų koncentracijos terpėje arba iki kol pasiekiamas adsorbcijos pusiausvyra [12, 13].

Vienintelis periodinės adsorbcijos procesas yra serijinė adsorbcija (angl. *batch adsorption*), pavaizduota 2 pav. Joje žinomas kiekis adsorbento sumaišomas su žinomu ir pastoviu tūriu tirpalo su adsorbatu. Visas turinys pastoviai maišomas arba kitaip palaikomi pastovūs parametrai visoje sistemoje. Tokiu režimu procesas vykdomas iki kol pasiekiamas norimas rezultatas [12, 13].

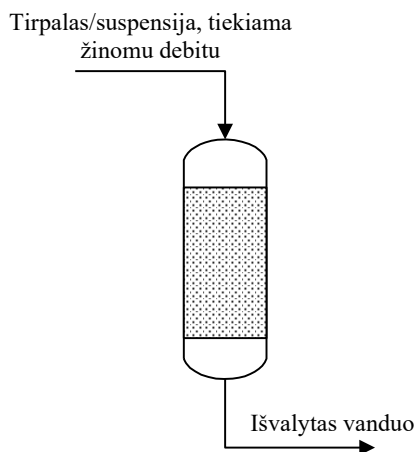


2 pav. Serijinės adsorbcijos principinė schema

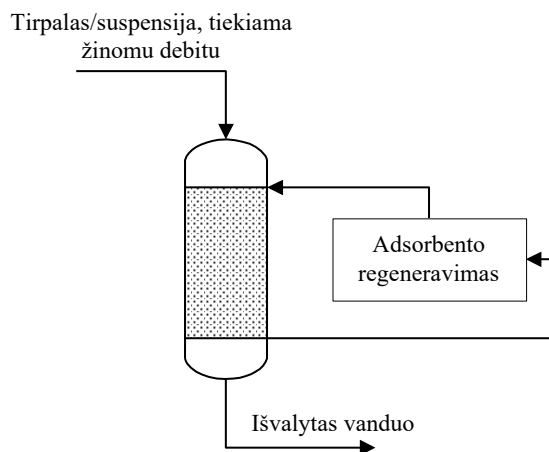
1.1.2. Nuolatinis procesas

Nuolatinis procesas (angl. *continuous process*) dažniausiai naudojamas pramoninėse vandens valymo operacijose, kadangi taikymas yra brangesnis dėl sudėtingos įrangos, reikalingas sistemos parametru optimizavimas. Tačiau nuolatiniu būdu vykdomoje adsorbcijoje užtikrinami geresni masės ir šilumos mainai, procesas, dėl palaikomos pastovios varos jėgos, efektyvesnis. Nuolatiniuose procesuose dažniausiai taikomas sluoksninis adsorbento išdėstymas; skirstoma į nejudančio sluoksnio, judančio sluoksnio, pseudoverdančio sluoksnio ir pulsuojančio sluoksnio adsorbcijos procesus [12, 13]:

- 3 pav.) vykdoma pastoviu debitu tiekiant adsorbato tirpalą pro stacionarų adsorbento sluoksnį. Privalumai: paprastesnė ir pigesnė eksploatacija; naudinga tirpaluose esant dideliame kiekiui teršalų. Trūkumai: didžioji dalis adsorbcijos vyksta masės mainų zonoje (angl. *mass-transfer zone* (MTZ), todėl konfigūracija netinkama esant nedidelėms adsorbato koncentracijoms.

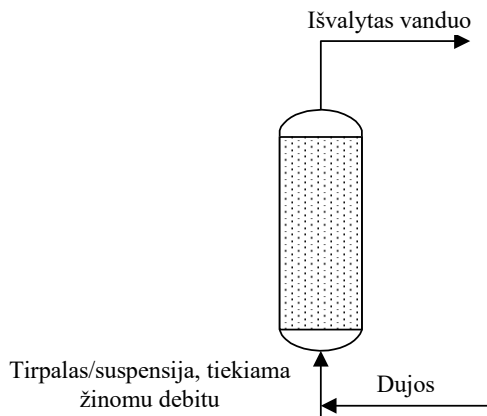


3 pav. Nejudančio sluoksnio adsorbcijos principinė schema



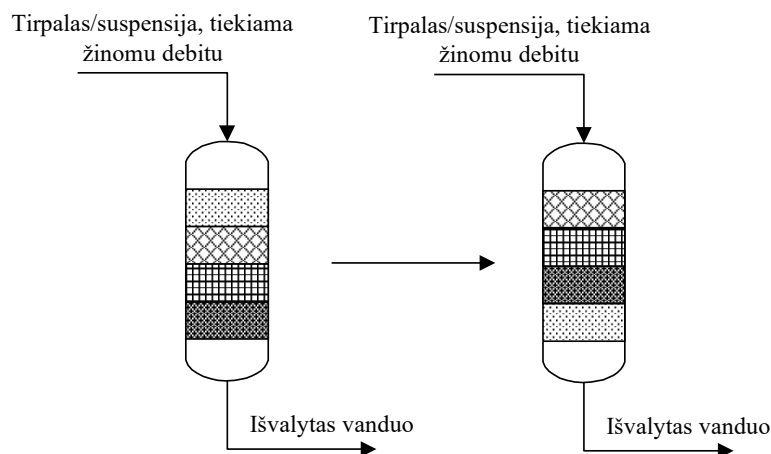
4 pav. Judančio sluoksnio adsorbcijos principinė schema

- nuolatinė judančio sluoksnio adsorbcija (angl. *continuous moving bed adsorption*) (4 pav.) yra pastovios būsenos procesas – tiek adsorbatas, tiek adsorbentas nuolatos juda, pats adsorbento sluoksnis yra pastovioje vietoje. Privalumai: panaudotas adsorbentas gali būti surinktas ir išvalytas pernaudojimui. Trūkumai: reikalingas didelis kiekis adsorbento; sudėtingi ir brangūs įrengimai.
- nuolatinė pseudoverdančio sluoksnio adsorbcija (angl. *continuous fluidized bed adsorption*) (5 pav.) vykdoma sistemoje, kurioje adsorbento sluoksniu yra leidžiamos dujos, taip suteikiant adsorbento sluoksniui fluido savybių. Dažniausiai taikoma pramoninėse operacijose. Privalumai: sistema tinkama didelių koncentracijų tirpalams dėl didelio sąlyčio ploto. Trūkumai: sudėtinga ir brangi eksploatacija; sistema veikia nevienodu režimu – varijuoja sąlyčio laikas, plotas.



5 pav. Pseudoverdančio sluoksnio adsorbcijos principinė schema

- nuolatinė pulsuojančio sluoksnio adsorbcija (angl. *continuous pulse-bed adsorption*) (6 pav.) paremta adsorbcija ant kelių kolonoje esančių adsorbento sluoksnių, kurių pirmas su adsorbatu kontaktuojantis vis pakeičiamas su paskutiniu. Privalumai: reikalingas nedidelis kiekis adsorbento; paprasta ir nebrangi metodo eksploatacija. Trūkumai: metodas tinkamas tik nedidelėms adsorbato koncentracijoms; realiomis sąlygomis paskutinis kontaktuojantis adsorbento sluoksnis turi tam tikrą nežinomą kiekį adsorbato, todėl keičiant sluoksnius mažėja efektyvumas.



6 pav. Pulsuojančio sluoksnio adsorbcijos principinė schema. Skirtingos tekstūros paveikslė yra adsorbento sluoksniai

1.2. Adsorbcijos mechanizmai

Adsorbcijos procesą nulemiantys mechanizmai gali būti skirstomi į tris – fizikinę adsorbciją, cheminę adsorbciją ir jonų mainų.

Fizikine adsorbcija laikomas procesas, kada adsorbato molekulės su adsorbento paviršiumi nesudaro cheminių ryšių. Sąveika tarp fazių paremta elektronų orbitalių sudėties nekeičiančiais ryšiais – Van der Waalso, vandenilniais ir elektrostatiniais. Fizikinė adsorbcija yra egzoterminis procesas, adsorbcijos šiluma gali varijuoti tarp 1 ir 40 kJ/mol. Tai lemia, remiantis La Šatelje pusiausvyros dėsniais, proceso neigiamą priklausomybę nuo temperatūros – kuo didesnė sistemos temperatūra, tuo mažesnio kiekio adsorbato adsorbento paviršiuje reikia pasiekti pusiausvirajai būsenai. Fizikinės adsorbcijos mechanizmas sudaro sąlygas paviršiuje susidaryti keliems sluoksniams adsorbato, kadangi sąveika nėra tiesiogiai susijusi su paviršiaus gebėjimu sudaryti ryšius. Dėl silpnų sąveikų ir jautrios pusiausvyros būsenos fizikinė adsorbcija laikoma grįžtamoju procesu. Norint desorbciją padaryti termodinamiškai stabilesniu procesu pakanka padidinti sistemos temperatūrą arba sumažinti terpėje esančio adsorbato koncentraciją ar dalinį slėgį. Fizikinės adsorbcijos mechanizmas svarbus adsorbentų paviršiaus plotui nustatyti, kadangi adsorbcijos-desorbcijos ciklas suteikia daug reikšmingos informacijos apie paviršių [9, 13, 14].

Cheminė adsorbcija pasižymi cheminių jungčių susidarymu tarp adsorbato molekulių ir adsorbento paviršiaus. Procesu metu, kadangi yra keičiama orbitalių sudėtis, keičiasi ir adsorbento reakcijose dalyvauti galinčių elektronų skaičius. Tai sudaro sąlygas cheminę adsorbciją stebėti adsorbentą tiriant analitiniais metodais, kaip infraraudonųjų spindulių, Ramano, Rentgeno spindulių fotoelektronine spektroskopijomis. Adsorbcijos šiluma, priklausomai nuo reakcijose dalyvaujančių grupių, gali varijuoti nuo 40 iki 800 kJ/mol. Cheminė adsorbcija, panašiai kaip cheminės reakcijos, nuo temperatūros priklauso teigiamai – esant didesnei temperatūrai, adsorbento užpildymas pasiekiamas greičiau. Cheminės adsorbcijos grįžtamumas gali būti pasiekiamas tik naudojant didelį kiekį energijos arba vykdant reakcijas, kuriomis adsorbato būtų pakeistas paviršiuje arba suskaidytas iki chemiškai neadsorbuojamų fragmentų. Dėl to desorbcijos terminas cheminei adsorbcijai netaikomas ir laikoma, kad šis procesas nėra grįžtamas [9, 13, 14].

Jonų mainų adsorbcija pasižymi ryšių sudarymu su adsorbato jonais. Procesas išsiskiria grįžtamumu ir yra stochiometriškas. Jonų mainų adsorbentai dažniausiai yra polimerinės matricos, kuriose yra

lengvai disocijuojančių vandenilio arba hidroksido jonų, atitinkamai tokie adsorbentai vadinami katijoniniais ir anijoniniais. Tokios sistemos naudingos tais atvejais, kada tam tikrą elektrinį krūvį turinti medžiaga turi būti išvalyta iš terpės, tačiau svarbu išlaikyti terpės elektrinį neutralumą [13].

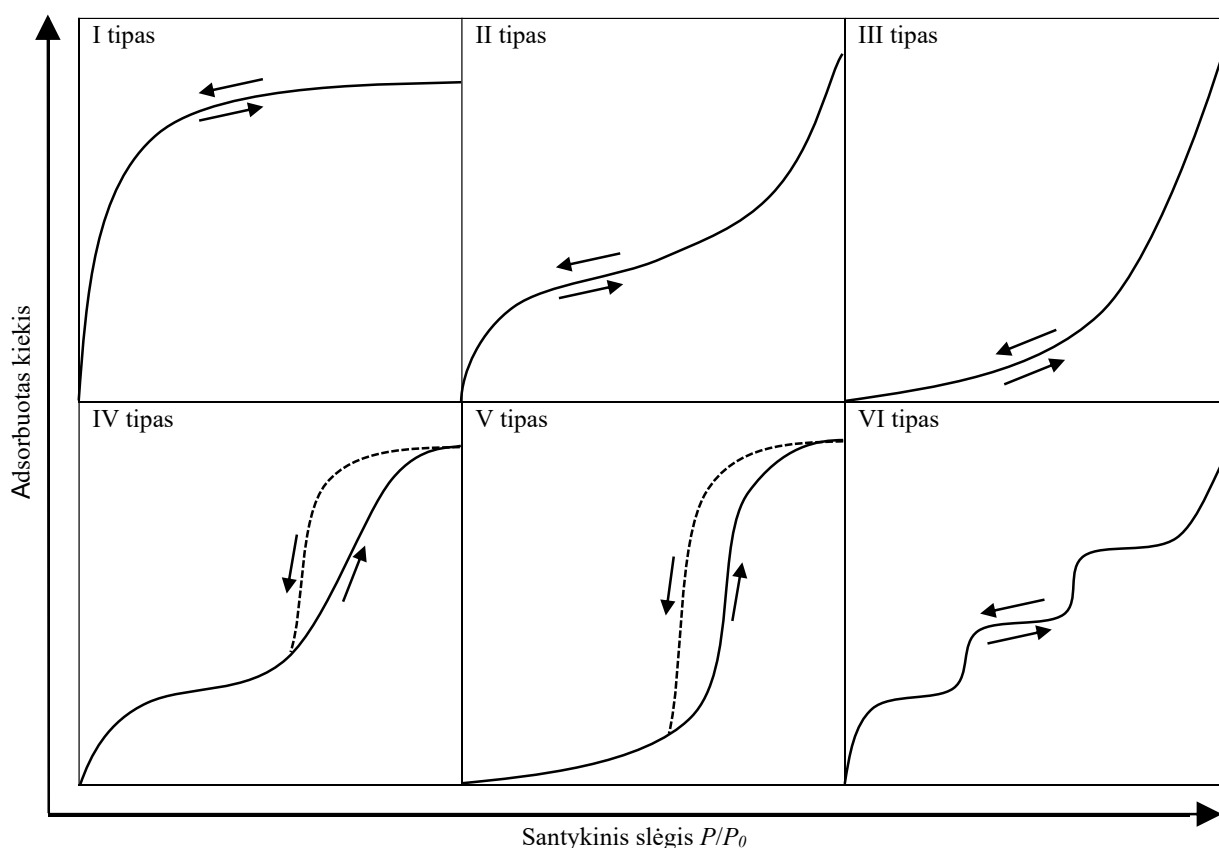
1.3. Adsorbentų ir adsorbcijos proceso klasifikacija

Adsorbentai, remiantis IUPAC nomenklatūra, skirstomi į 3 kategorijas pagal porų dydį [10, 11, 14]:

- makroporiniai – vidutinis porų skersmuo didesnis nei 50 nm;
- mezoporiniai – vidutinis porų skersmuo varijuoja tarp 2 ir 50 nm;
- mikroporiniai – vidutinis porų skersmuo mažesnis nei 2 nm.

Kartais naudojamas terminas „nanoporiniai“, tačiau jie apima visas tris paminėtas kategorijas, apibūdinami adsorbentai iki 100 nm.

Porų dydis, pasiskirstymas ir forma turi reikšmingos įtakos adsorbcijos ir desorbcijos procesų pobūdžiams. Eksperimentiškai nustatytos ir IUPAC patvirtintos šešios dažniausiai sutinkamų fizikinės adsorbcijos procesų izotermės (7 pav.), kurios leidžia padaryti tam tikras prielaidas apie adsorbento paviršių ir poras [10, 14, 15].



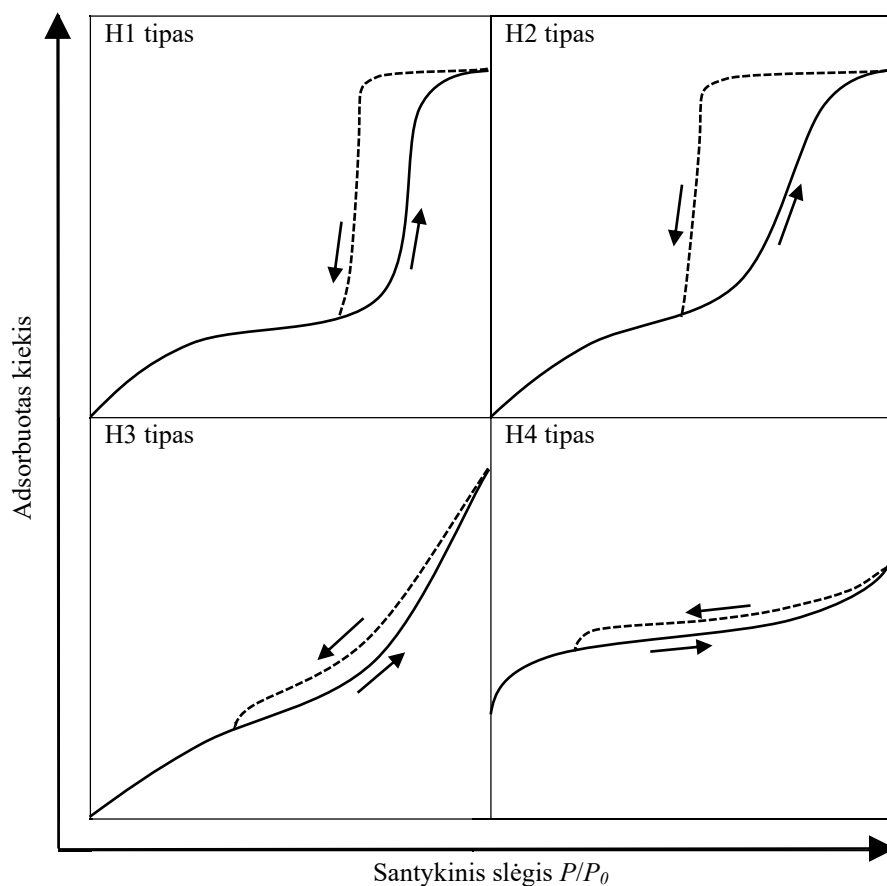
7 pav. Adsorbcijos ir desorbcijos tipai. Punktyrine linija vaizduojama desorbcija [10, 14, 15]

- I tipo izoterma. Procesas išsiskiria esant dar pakankamai neaukštam adsorbato slėgiui pasiekta pusiausvirą būseną, kuri išlaikoma ir aukštesniame slėgyje. Susiformuoja vienas adsorbato sluoksnis paviršiuje. Šis procesas gali būti aprašytas Lengmiūro pusiausvyros izotermos modeliu. I tipo izoterma paprastai apibūdina adsorbciją siaurose mikroporose [10, 14, 15].

- II tipo izoterma. Apibūdina ant adsorbento paviršiaus vykstančią vienasluoksnę adsorbciją esant žemam slėgiui (tai indikuoja pirmas kreivės užsilenkimas) ir daugiasluoksnę didėjant slėgiui. Panaši kreivė gaunama, kada adsorbcijos šiluma yra didesnė už adsorbato kondensacijos šilumą. Šio tipo adsorbcija pastebima tik ant neporinių, makroporinių arba disperguotų adsorbentų su poromis nemažesnėmis nei 50 nm [10, 14, 15].
- III tipo izoterma. Tokio tipo adsorbcija, laikoma, pasižymi silpnomis adsorbento ir adsorbato sąveikomis, reikšmingai stipresnės yra adsorbato tarpusavio sąveikos. Panaši kreivė gaunama, kada pirmo sluoksnio adsorbcijos šiluma yra mažesnė už adsorbato kondensacijos šilumą. III tipo izoterma visiškai netinkama adsorbentams su maža adsorbcine talpa apibūdinti [10, 14, 15].
- IV tipo izoterma. Izoterma apibūdina adsorbciją mikroporinio adsorbento porose, kuriose esant aukštesniam daliniam adsorbato slėgiui, vyksta kondensacija. Pirmasis kreivės užsilenkimas reiškia mikroporų užsipildymą dėl adsorbento-adsorbato sąveikų, poros greitai užsipildo, tuomet prasideda kondensacija ir adsorbato kiekis paviršiuje vėl didėja. Tai lemia lėtesnį iš beveik pilnai užpildytų porų adsorbato pasišalinimą mažinant dalinį adsorbato slėgį ir dėl to atsiranda histerizės reiškinys – desorbcijos pobūdis yra kitoks nei adsorbcijos, formuojasi vadinama histerizės kilpa [10, 14, 15].
- V tipo izoterma. Procesas artimas apibūdintam su IV tipo izoterma, tačiau adsorbento paviršiuje vyrauja mezoporos, todėl nepastebimas pirminis porų užpildymas. Histerizė stebima dėl vykstančios kondensacijos esant aukštesniam adsorbato daliniam slėgiui. Panašiai kaip III tipo izotermą atitinkančiuose procesuose, V tipo izotermos kreivę formuoja adsorbcija, kurioje pirmo sluoksnio adsorbato susidarymo šiluma yra mažesnė nei adsorbato kondensacijos [10, 14, 15].
- VI tipo izoterma. Tokią kreivę formuojantys procesai pastebimi retai. Indikuojamas daugiasluoksnės adsorbcijos procesas, pastebima daug dalinių užsipildymų, kurie rodo kiekvieno naujo sluoksnio adsorbcinę talpą. Vyrauja įvairaus dydžio mezoporos ir mikroporos [10, 14, 15].

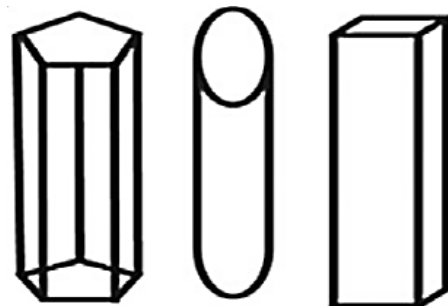
1.3.1. Histerizės tipai

Histerizės reiškinys, kaip adsorbcijos procesas, yra dėsningas ir gali pasikartoti tam tikrose sistemose. Tai leidžia eksperimentiškai klasifikuoti ir skirtingas histerizės kilpas, kurių dažniausiai skiriami 4 tipai (8 pav.) [10, 14].



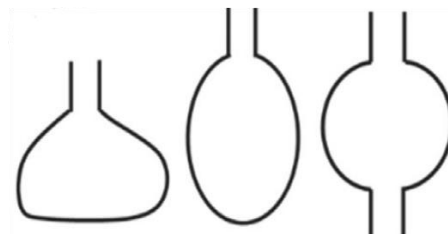
8 pav. Histerizės kilpų tipai. Punktyrine linija vaizduojama desorbcija [10, 14]

H1 histerizės kilpa. Desorbcijos kreivė beveik lygiagreti adsorbcijos. Paprastai pastebima gana homogeninių mezoporinių adsorbentų paviršiuje. Staigus kreivės užsilenkimas indikuoja uždelstą kondensacijos procesą. Šio tipo histerizė priskiriama siauroms stulpelio formos arba butelio, kurio kaklelio skersmuo artimas poros vidiniam skersmeniui, formos poroms [10, 14].



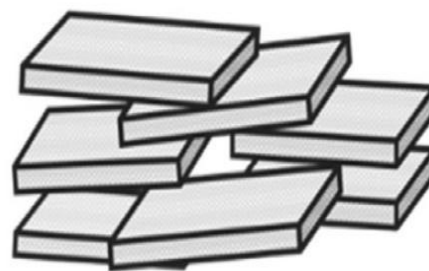
9 pav. Stulpelio formos poros [14]

H2 histerizės kilpa. Desorbcija šiuo atveju yra uždelsta ir jau nelygiagreti adsorbcijos kreivei. Šio tipo histerizė dažniausiai pastebima esant butelio formos mezoporoms arba makroporoms. Tai paaiškina tiek lėtesnį kondensacijos procesą lyginant su H1, tiek ilgesnį desorbcijos uždelimą [10, 14].



10 pav. Butelio formos poros [14]

H3 histerizės kilpa. Histerizės kilpa siaura, desorbcijos proceso kelias artimas adsorbcijos. Adsorbento užpildymas nepasiekiamas pusiausvirajam slėgiui esant arti sočiųjų adsorbato garų slėgio ($P/P_0 \approx 1$). Toks procesas įprastai priskiriamas poroms, susidariusioms tarp plokštelių adsorbento struktūrų, tačiau kartais panaši histerizės kilpa pastebima esant makroporoms, kurios nėra pilnai užpildytos adsorbato kondensatu [10, 14].



11 pav. Plokštelių formos poros [14]

H4 histerizės kilpa. Pobūdis panašus į H3, tačiau pastebėtina aktyvesnė adsorbcija žemose P/P_0 vertėse dėl esančių mikroporų. Šio tipo histerizė priskiriama mezoporiniams ir mikroporiniams adsorbentams, porų forma nėra vienoda [10, 14].



12 pav. Nepastovios formos poros [14]

1.4. Adsorbcijos procesų modeliavimas

Eksperimentiniai adsorbcijos duomenys iš savęs suteikia daug vertingos informacijos – pasinaudojama adsorbcijos ir desorbcijos procesų klasifikacija, turint desorbcijos duomenis gali būti priskiriamas tam tikras histerizės tipas, iš izotermų pobūdžio galima daryti spėjimus apie dominuojantį mechanizmą. Tačiau adsorbcijos pusiausvyros ir kinetikos modeliai suteikia daug vertingos papildomos informacijos, kuria remiantis galima daryti tam tikras išvadas apie mechanizmą, adsorbento paviršių, fazių giminingumą, proceso energiją ir daug kitų adsorbcijos sistemos parametrų [14, 15].

1.4.1. Adsorbcijos pusiausvyros izotermos modeliai

Adsorbcijos pusiausvyros izotermų modeliai yra $f(C_e) = qe$, čia q_e , mg/g, ir C_e , mg/L – atitinkamai pusiausvyros kietos ir skystos fazių jonų koncentracijos, priklausomybės, kuriose matematiškai ir/ar eksperimentiškai įvedami tam tikri papildomi parametrai darant tam tikras prielaidas apie adsorbciją ar adsorbentą. Priklausomybės vadinamos izotermomis dėl to, kad tokios kreivės gaunamos vienoje fiksuotoje temperatūroje.

Žemiau apibūdinami geriausiai žinomi ir dažniausiai sutinkami adsorbcijos pusiausvyros izotermų modeliai.

1.4.1.1. Vieno parametro modeliai

Vienintelė žinoma vieno parametro izoterma yra Henrio izoterma, kurioje įvedama konstanta kaip tiesinės lygties krypties koeficientas.

Henrio adsorbcijos izoterma yra paprasčiausias modelis, kuris paremtas prielaida, kad adsorbuotas kiekis tiesiogiai priklauso nuo adsorbato slėgio ar koncentracijos. Paprastai modelis laikomas tinkamiausiu mažose adsorbato koncentracijose [15, 16].

Tiesinė Henrio modelio lygtis:

$$q_e = K_{He} \cdot C_e; \quad (1)$$

čia K_{He} – Henrio izotermos pusiausvyros konstanta, L/g.

1.4.1.2. Dviejų parametru modeliai

Dviejų parametru izotermos populiariausios, kadangi jos gali būti išsprendžiamos tiek naudojant tiesines, tiek netiesines lygtis. Geriausiai žinomos dviejų parametru izotermos yra BET, Lengmiūro, Freundlichio, Dubinino-Raduškevičiaus (D-R) ir supaprastinta Temkino izotermos.

BET

BET izotermos modelis išvestas dujų ir kietų fazių sandūroms ir ten vykstančiai dujinio adsorbato sąveikai su kieto adsorbento paviršiumi. Modelyje daromos prielaidos yra artimos Lengmiūro izotermos modeliui kalbant apie homogeninį paviršių, nesąveikaujančias adsorbato molekules adsorbento paviršiuje. Tačiau priimama, kad gali vykti daugiasluoksnė adsorbcija – laikoma, kad panašaus dydžio energija, turinti įtakos pirmojo sluoksnio formavimuisi, palaiko ir antrojo bei trečiojo sluoksnio sąveiką su paviršiumi. Modelis leidžia įvardinti neribotą adsorbato sluoksnių skaičių, tačiau sąveikos su toliau nuo paviršiaus esančiais sluoksniais reikšmingai silpnėja ir galiausiai pasiekia pusiausvyrą [9, 11, 14, 15, 17, 18].

Netiesinė ir tiesinė BET modelio lygtys:

$$q_e = q_m \cdot \frac{C_{BET} \cdot \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \cdot \left(1 + (C_{BET} - 1) \cdot \frac{P}{P_0}\right)}; \quad (2)$$

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{q_e \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{q_m \cdot C_{BET}} + \left(\frac{C_{BET} - 1}{q_m \cdot C_{BET}}\right) \cdot \frac{P}{P_0}; \quad (3)$$

čia q_e – adsorbato kiekis paviršiuje, mol/g; P – pusiausvirasis adsorbato slėgis, Pa; P_0 – adsorbato sočiųjų garų slėgis, Pa; q_m – pirmojo adsorbato sluoksnio paviršiuje kiekis, mol/g; C_{BET} – BET konstanta, susijusi su tarpfazinės sąveikos energija, leidžianti daryti išvadas apie adsorbcijos veiksmingumą.

Pasinaudojant parametru q_m galima apskaičiuoti adsorbento savitąjį paviršiaus plotą S_{sav} , m²/g [9, 14]:

$$S_{sav} = q_m \cdot N_A \cdot s_N;$$

čia N_A – Avogadro skaičius, lygus $6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹, s_N – N₂ molekulės užimamas tūris, lygus $16,2 \cdot 10^{-20}$ m².

Eksperimentiškai BET izoterma pritaikyta skysto ir kietos fazių tarpfaziniams paviršiams. Priimama, kad santykinis adsorbato slėgis P/P_0 gali būti pakeičiamas tiriamos adsorbato koncentracijos C_e ir sočiajame tirpale esančios C_s santykiu C_e/C_s . Lygtys atitinkamai performuluojamos [15, 17]:

$$q_e = \frac{q_e \cdot C_{BET} \cdot C_e}{(C_s - C_e) \cdot \left(1 + (C_{BET} - 1) \cdot \frac{C_e}{C_s}\right)}; \quad (4)$$

$$\frac{C_e}{q_e \cdot (C_s - C_e)} = \frac{1}{q_m \cdot C_{BET}} + \left(\frac{C_{BET} - 1}{q_m \cdot C_{BET}}\right) \cdot \frac{C_e}{C_s}. \quad (5)$$

Reikia paminėti, kad tirpalams BET izotermos modelio taikymas gali būti netinkamas, nes naudojant sotaus tirpalo ir pusiausvirąją koncentracijas neįvertinamos tirpiklio sąveikos su adsorbentu, galima adsorbato solvatacija ir lėtesnė adsorbato difuzija terpėje. Taip pat BET izotermos ribojimai dujinėse sistemose negali būti tiesiogiai pritaikomi skystoms sistemoms – geriausiai BET izoterma sistemas aprašo, kai $P/P_0 \in [0,05;0,35]$, ribojimas, kuris negali būti taikomas tirpalams [15, 17].

Lengmiūro

Lengmiūro izotermos modelis yra paremtas prielaida, kad adsorbcijos pusiausvyra gali būti apibūdinta prisotintu monosluoksniu adsorbento paviršiuje, kuris yra pusiausvyros būsenoje – adsorbcijos ir desorbcijos greičiai susilygina, kai paviršiaus adsorbciniai centrai užsipildo vienu sluoksniu molekulių. Kiekviena adsorbato molekulė prie adsorbento paviršiaus jungiasi nepriklausomai nuo kitos. Priimama, kad paviršius yra homogeniškas – visų adsorbcinių centrų energija yra vienoda, taigi ir sąveikos su adsorbato molekulėmis visame paviršiuje yra vienodos. Prie paviršiaus prisijungusios molekulės nesąveikauja tarpusavyje [19–21].

Lengmiūro izotermos modelio netiesinė ir tiesinė išraiškos:

$$q_e = q_{mL} \cdot \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}; \quad (6)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e; \quad (7)$$

čia q_e ir C_e – atitinkamai pusiausvriosios koncentracijos ant kietos (mg/g) ir skystoje (mg/L) fazėse; q_{mL} – Lengmiūro lygties konstanta, nusakanti adsorbcijos talpą, mg/g; K_L – adsorbcijos pusiausvyros konstanta, L/mg.

Lengmiūro izotermos modelis leidžia jo tinkamumą įvertinti su bedimense reikšme R_L , vadinama pusiausvyros parametru [20, 22]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_p}; \quad (8)$$

čia C_p – pradinė jonų koncentracija tirpale, mg/L.

Gautos R_L reikšmės gali leisti daryti prielaidas apie adsorbcijos procesą adsorbentui esant tam tikros koncentracijos tirpale.

1 lentelė. Parametro R_L vertinimas

R_L	> 1	$= 1$	$0 < R_L < 1$	$= 0$
Adsorbcija	nėra tikėtina	tiesinė	tikėtina	negrįžtama

Nors ribotos sąveikos su adsorbciniais centrais ir dėl to susidariusio monosluoksnio prielaidos galėtų signalizuoti cheminę adsorbciją, vienodas energijos pasiskirstymas paviršiuje ir proceso įvardinimas kaip grįžtamo labiau indikuoja fizikinę adsorbciją [21]. Taip pat svarbu akcentuoti, kad matematinis izotermos lygties apibrėžimas remiasi adsorbcijos pusiausvyros konstanta (9), kurios viena dedamųjų yra desorbcijos proceso greičio konstanta, todėl Lengmiūro izoterma negali tiesiogiai indikuoti cheminės adsorbcijos.

$$K_L = \frac{k_{ads.}}{k_{des.}}. \quad (9)$$

Freundlichio

Empirinis Freundlichio izotermos modelis paremtas prielaida, kad paviršiaus energija, priešingai nei Lengmiūro modelyje, pasiskirsčiusi eksponentiškai, o adsorbcija neapsiriboja vienu sluoksniu. Kadangi adsorbciniai centrai su adsorbato molekulėmis sąveikauja skirtingai, giminingumas tarp jų logaritmiškai mažėja didėjant adsorbuotų molekulių kiekiui paviršiuje [19–21].

Netiesinė ir tiesinė Freundlichio izotermos modelio išraiškos:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}; \quad (10)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e; \quad (11)$$

čia K_F – Freundlichio konstanta, apibūdinanti adsorbcijos talpą. Kitaip nei Lengmiūro lygtyje, K_F nėra adsorbcijos pusiausvyrą apibūdinantis dydis. Jo vienetai, kai q_e išreiškiamas mg/g ir C_e – mg/L [21]:

$$K_F = \left[\frac{\frac{mg}{g}}{\left(\frac{L}{mg}\right)^n} \right].$$

$1/n$ – adsorbcijos proceso intensyvumo, taip pat kartais įvardijamas kaip heterogeniškumo rodiklis [20, 22].

Paprastai laikoma, kad Freundlichio pusiausvyros izotermos modelis tinkamesnis cheminei adsorbcijai apibūdinti dėl paviršiaus heterogeniškumo įvardijimo ir tinkamumo sudėtingesnėms sistemoms. Vis tik reikia paminėti, kad daugiasluoksnės adsorbcijos prielaida artimesnė fizikinei adsorbcijai; taip pat kartais Freundlichio modeliui priskiriamas proceso grįžtamumas [19–21].

Dubinino-Raduškevičiaus (D-R)

D-R izotermos modelis remiasi prielaida, kad adsorbcija vyksta ant heterogeninio paviršiaus, kuriame energijos pasiskirstymas artimas Gauso pasiskirstymui. Laikoma, kad adsorbato molekulės sudaro vieną sluoksnį, tačiau kitaip nei Lengmiūro, šiame modelyje laikoma, kad adsorbentas yra porėtas, todėl D-R yra tinkamiausias ant mikroporinių adsorbentų vykstantiems procesams [21, 23].

Netiesinė ir tiesinė D-R izotermos modelio išraiškos:

$$q_e = q_{mD-R} \cdot e^{-B_{D-R} \cdot \varepsilon^2}; \varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right); \quad (12)$$

$$\ln q_e = \ln q_{mD-R} - B_{D-R} \varepsilon^2; \quad (13)$$

čia q_{mD-R} – D-R lygties konstanta, nusakanti adsorbcijos talpą, mg/g; B_{D-R} – D-R konstanta, susijusi su energija, mol²/J²; R – universaliųjų dujų konstanta, lygi 8,314 kJ/(mol·K); T – absoliuti temperatūra, K.

D-R izotermos modelis leidžia, naudojant parametą B , apskaičiuoti adsorbcijos vidutinę laisvąją energiją E :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}}. \quad (14)$$

Kai $E < 8$ kJ/mol, laikoma, kad adsorbcija daugiausia vyksta fizikinės adsorbcijos būdu; jei $8 \text{ kJ/mol} < E < 16 \text{ kJ/mol}$ – galėtų vykti jonų mainai; jei $E > 16 \text{ kJ/mol}$ – tikėtina, kad vyksta cheminė adsorbcija [20, 22]. Vis tik D-R modelio prielaidose neretai akcentuojama, kad pagrindinis adsorbciją lemiantis veiksnys yra Van der Vaalso jėgos, todėl D-R modelio atitikimas sistemai dažniau indikuoja fizikinę adsorbciją [20].

Temkino

Temkino izotermos modelis yra artimas Freundlichio modeliui dėl daugiasluoksnės adsorbcijos vyksmo ir paviršiaus heterogeniškumo prielaidos. Temkino modelyje yra įvertinama adsorbento ir adsorbato tarpusavio sąveika, todėl lygtyje atsiranda su energija susiję dedamieji. Taip pat kiek kitaip nei Freundlichio, Temkino izotermos modelyje daroma prielaida, kad paviršiaus ir adsorbato giminingumas mažėja tiesiškai. Geriausiai izoterma sistemas aprašo tuomet, kada adsorbento padengimas yra tarp 20 % ir 80 % [21, 24].

Netiesinė ir tiesinė Temkino izotermos modelio išraiškos [24]:

$$q_e = \frac{q_{mT} \cdot R \cdot T}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e); \quad (15)$$

$$q_e = \frac{q_{mT} \cdot R \cdot T}{b_T} \ln K_T + \frac{q_{mT} \cdot R \cdot T}{b_T} \ln C_e; \quad (16)$$

čia q_{mT} – Temkino lygties konstanta, nusakanti adsorbcijos talpą, mg/g; b_T – Temkino lygties konstanta, apibūdinanti adsorbcijos šilumą, J/mol; K_T – pusiausvyros konstanta, L/mg, R – universaliųjų dujų konstanta, lygi 8,314 J/(mol·K); T – absoliuti temperatūra, K.

Reikia paminėti, kad mokslinėje literatūroje neretai yra praleidžiama q_{mT} dedamoji ir naudojama išraiška [24]:

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e); \quad (17)$$

kurioje abiejose lygybės pusėse nėra vienodos dimensijos:

$$q_e \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{R \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right) \cdot T (K)}{b_T \left(\frac{J}{mol} \right)} \cdot \ln \left(K_T \left(\frac{L}{mg} \right) \cdot C_e \left(\frac{mg}{L} \right) \right),$$

$$\left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{\left(\frac{J}{mol \cdot K} \right) \cdot (K)}{\left(\frac{J}{mol} \right)} \cdot \left(\frac{L}{mg} \right) \cdot \left(\frac{mg}{L} \right); \left(\frac{mg}{g} \right) = 1. \quad (18)$$

Lygtyje (18) visa dešinioji lygybės pusė išsiprastina, kas nulemia dimensijų nevienodumą. Forma (17) buvo naudojama dėl to, kad q_e per klaidą buvo panaudotas vietoje bedimensio dydžio θ , reiškiančio adsorbato molekulėmis padengto paviršiaus dalį. Originali dydį θ išreiškianti lygtis ir yra (17), o kadangi θ lygus santykiui tarp padengtos paviršiaus dalies q_e ir adsorbcijos talpos q_m , teisinga lygties (17) forma atrodo taip [24]:

$$\theta = \frac{R \cdot T}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e) \rightarrow \frac{q_e}{q_{mT}} = \frac{R \cdot T}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e) \rightarrow q_e = \frac{q_{mT} \cdot R \cdot T}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e).$$

Taigi, Temkino pusiausvyros izotermos modelio lygtis turi tris konstantas, kitaip, nei įprastai pateikiama mokslinėje literatūroje. Vis tik dažniausiai naudojama dviejų parametru lygtis dėl paprastumo:

$$q_e = B_T \cdot \ln(K_T \cdot C_e), \quad (19)$$

o tiesinėje formoje:

$$q_e = B_T \cdot \ln K_T + B_T \cdot \ln C_e; \quad (20)$$

čia B_T – su šiluma susijusi Temkino lygties konstanta, mg/g. Naudojantis gautu B_T galima pasinaudoti eksperimentiškai arba modeliuojant (pvz.: su Lengmiūro ar D-R modeliais) gautomis q_m reikšmėmis ir nustatyti parametru b_T . Jis kiekybiškai nustatyti šiluminį adsorbcijos proceso efektą, taigi galima tiksliau pasakyti, kokios prigimties – cheminės ar fizikinės – adsorbcija vyksta. Kai parametras $b_T < 20$ kJ/mol, laikoma, kad procesas yra dominuojamas fizikinės adsorbcijos, kitu atveju priimant, kad adsorbciją nulemia cheminiai ryšiai [20, 21, 24].

1.4.1.3. Trijų parametru modeliai

Trijų parametru modeliai naudojami rečiau, kadangi jų sprendimas dažniausiai galimas tik naudojant netiesines lygčių formas. Tiesinės lygties formos taikymas galimas tik darant papildomas prielaidas apie tiriamą sistemą. Plačiausiai naudojama trijų parametru izoterma yra Toto (*Tóth*) izoterma.

Toto

Toto izotermos modelis laikomas patobulinta Lengmiūro izotermos modelio versija, kadangi yra įvedamas papildomas parametras, kuris apibūdina paviršiaus heterogeniškumą ir leidžia gauti patikimesnius rezultatus labai žemose ir aukštose koncentracijose. Toto izoterma išvesta pastebėjus, kad toje pačioje sistemoje ir tomis pačiomis sąlygomis heterogeninis paviršius geba adsorbuoti daugiau nei homogeninis paviršius. Modelyje daroma prielaida, kad tada, kada modelis apibūdina heterogenišką paviršių, skirtingos adsorbcinių centrų energijos jame yra pasiskirsčiusios eksponentiškai [21, 25, 26].

Toto izotermos modelis turi tris parametrus ir dažniausiai nėra supaprastinamas tiesinei lygties formai, todėl dažniausiai naudojama tik netiesinė lygties versija [21, 25–27]:

$$q_e = \frac{q_{mTo} \cdot K_{To} \cdot C_e}{(1 + (K_{To} \cdot C_e)^t)^{\frac{1}{t}}}; \quad (21)$$

čia q_{mTo} – Toto lygties konstanta, nusakanti adsorbcijos talpą, mg/g; K_{To} – konstanta, susijusi su adsorbento ir adsorbato jungimosi giminingumu, (mg/L)^t; t – parametras, kuris apibūdina paviršiaus heterogeniškumą. Kai $t = 1$, tada Toto izotermos lygtis tampa Lengmiūro lygtimi, kai $t < 1$, laikoma, kad aktyviųjų centrų energija pasiskirsčiusi eksponentiškai, o $t > 1$ apibūdina heterogeniškumą [21].

Tiesioginių išvadų apie adsorbcijos mechanizmą modelio rezultatai daryti neleidžia, tačiau suteikia vertingos informacijos apie adsorbento paviršių.

1.4.2. Adsorbcijos kinetikos izotermos modeliai

Adsorbcijos kinetikos izotermų modeliai yra $f(t) = q_t$, čia q_t – adsorbato kiekis ant adsorbento, mg/g, tam tikru laiko momentu t , min, priklausomybės. Taip pat, kaip adsorbcijos pusiausvyros modeliuose, įvedami sistemą charakterizuojantys parametrai remiantis atitinkamomis prielaidomis. Žemiau įvardijami dažniausiai sutinkami adsorbcijos kinetikos izotermų modeliai.

Pseudo-pirmojo laipsnio

Pseudo-pirmojo laipsnio adsorbcijos kinetikos modelis paremtas prielaida, kad adsorbato sugertis tiesiogiai priklauso nuo tirpalo koncentracijos. Adsorbcija vyksta tik aktyviuosiuose centruose, adsorbato molekulės tarpusavyje nesąveikauja, o pusiausvyroje būsenoje paviršiuje susiformuoja vienas sluoksnis adsorbato – laikoma, kad tai atitinka adsorbcijos talpą. Priimama, kad adsorbcijos energija nepriklauso nuo paviršiaus padengimo. Pseudo-pirmojo laipsnio modelis yra labiau tinkamas mažesnėms adsorbato koncentracijoms ir tik pirmajai adsorbcijos proceso daliai, įprastai pirmosioms 30 minučių [22, 28].

Netiesinė ir tiesinė pseudo-pirmojo laipsnio modelio lygtys:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}); \quad (22)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t; \quad (23)$$

čia k_1 – pseudo-pirmojo laipsnio greičio konstanta, min⁻¹, q_e – adsorbato kiekis ant adsorbento pasiekus pusiausvyrą, mg/g.

Pseudo-pirmojo laipsnio adsorbcijos kinetikos modelis laikomas paprasčiausiu proceso kinetikos aprašymu, todėl priimama, kad modelio atitikimas tiriamam adsorbcijos procesui indikuoja fizikinę adsorbciją [22].

Pseudo-antrojo laipsnio

Pseudo-antrojo laipsnio adsorbcijos kinetikos modelis remiasi panašiomis prielaidomis kaip pseudo-pirmojo – energija nepriklauso nuo paviršiaus padengimo, adsorbato molekulės nesąveikauja tirpale,

adsorbcija vienasluoksnė. Tik priimama, kad adsorbcijos greitis priklauso ne nuo adsorbato koncentracijos, o nuo adsorbcijos talpos [21, 22].

Netiesinė ir tiesinė pseudo-antrojo laipsnio modelio lygtys:

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t}; \quad (24)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}; \quad (25)$$

čia k_2 – pseudo-antrojo laipsnio greičio konstanta, g/(mg·min).

Pseudo-antrojo laipsnio adsorbcijos kinetikos modelyje laikoma, kad procesą ribojanti stadija yra cheminė reakcija, todėl įprasta šio modelio atitikimą tiriamo proceso kinetikai priimti kaip cheminės adsorbcijos mechanizmo įrodymą [22].

Elovičiaus

Elovičiaus adsorbcijos kinetikos modelis paremtas prielaidomis, kad adsorbento paviršius yra heterogeninis ir egzistuoja adsorbato tarpusavio sąveika paviršiuje. Kitaip nei pseudo-pirmojo ir pseudo-antrojo laipsnio modeliuose, laikoma, kad adsorbcijos energija tiesiogiai proporcinga paviršiaus padengimui. Priimama, kad adsorbcijos greitis lėtėja eksponentiškai didėjant adsorbato kiekiui paviršiuje [28, 29].

Netiesinė ir tiesinė Elovičiaus modelio lygtys [28]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t); \quad (26)$$

$$\ln q_t = \ln\left(\frac{1}{\beta}\right) + \ln^2(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t); \quad (27)$$

čia α – adsorbcijos greičio konstanta, susijusi su chemine adsorbcija, mg/(g·min); β – desorbcijos konstanta, susijusi su cheminės adsorbcijos aktyvacijos energija, g/mol.

Atvejais, kada dydis $\alpha \cdot \beta \cdot t$ yra reikšmingai didesnis už 1, priimama supaprastinta Elovičiaus modelio atitinkamai netiesinės ir tiesinės lygčių versija [28]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta \cdot t); \quad (28)$$

$$\ln q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t. \quad (29)$$

Elovičiaus adsorbcijos kinetikos modelyje priimama, kad cheminė adsorbcija yra pagrindinis proceso mechanizmas, todėl šio modelio atitikimas tiriamo proceso kinetikai, labiausiai tikėtina, indikuoja, kad paviršiuje vyksta cheminė reakcija [28, 29].

Vidinės dalelių difuzijos

Adsorbicija visais atvejais yra keturių fundamentalių žingsnių procesas – difuzija išorinėje srityje (terpėje apie adsorbentą), difuzija tarpfazinėje srityje, adsorbato sąveikavimas su paviršiumi ir adsorbato difuzija porose. Vidinės dalelių difuzijos modelis (angl. *intra-particle diffusion* (IPD) modelis išvestas nustatyti, ar ketvirtasis proceso žingsnis yra adsorbicijos greitį ribojanti stadija, atitinkamai daroma prielaida, kad difuzija porose bet kuriuo atveju turi įtakos procesui. Laikoma, kad paviršius yra homogeninis ir porėtas, porų forma nevarijuoja arba varijuoja mažai [29–31].

Netiesinė forma naudoti nėra tinkama, kadangi interpretuojant modeliavimo su IPD rezultatus ieškoma tiesinių sričių. Netiesinės formos priderinimas gali lemti netinkamą interpretavimą [29]. Naudojama tik tiesinė lygties forma:

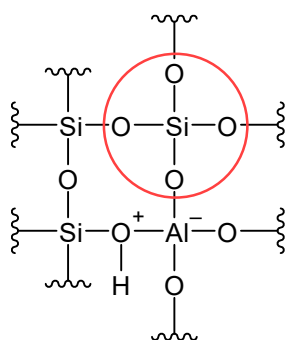
$$q_t = k_{IPD} \cdot \sqrt{t} + C; \quad (30)$$

čia k_{IPD} – IPD modelio adsorbicijos greičio konstanta, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{-0,5})$, C – konstanta, apibūdinanti antrosios adsorbicijos stadijos įtaką procesui, mg/g . Kuo C vertė arčiau 0, tuo mažiau įtakos adsorbicijos greičiui turi difuzija tarpfazinėje srityje [29–31].

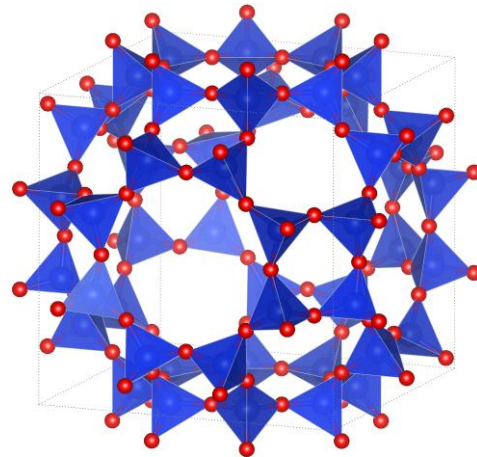
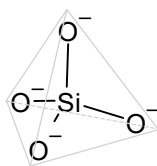
IPD modelio interpretavimas atliekamas priimant, kad atveju, kada gaunama vientisa tiesė (modelio R^2 gaunamas aukštas), difuzija porose yra viena pagrindinė adsorbiciją ribojanti stadija. Kada gaunama daugiau tiesinių sričių, priimama, kad adsorbicijos mechanizmas negali būti apibūdinamas viena stadija [29].

1.5. Aliumosilikatai ir aliumofosfatai

Vieni populiariausių natūralių ir dirbtiniu būdu gaunamų praktikoje naudojamų adsorbentų yra aliumosilikatų ceolitai, kristalinės, dažniausiai mezoporinės ir mikroporinės neorganinės medžiagos. Ceolitai sudaryti iš SiO_2 ir AlO_2^- pasikartojančių tetraedrinių fragmentų [7, 32].



13 pav. Ceolito struktūros fragmentas

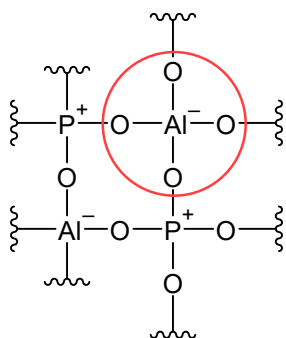


14 pav. LTA struktūrinio tipo elementarioji kristalinė gardelė

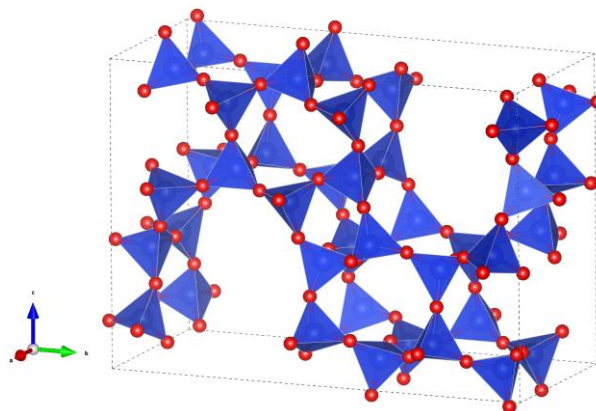
Pastebėtina, kad ceolitai, jei struktūroje yra aliuminio, turi neigiamą krūvį. Jis tiek sintezės metu, tiek natūraliomis sąlygomis yra neutralizuojamas vandenilio jonų, kurie jungiasi prie T atomus – tetraedrų branduolio atomai, ceolitų atveju Si ir Al – jungiančių deguonies atomų. Tai suteikia sąlygas varijuojančiam Al ir Si santykiui ceolitų struktūrose. Vandenilio jonai ceolituose dar vadinami Brønsted'o rūgštiniais centrais, kurie įgalina ceolitus būti naudojamus rūgštinėje katalizėje, taip pat

palengvina jonų mainų reakcijas, todėl tikėtinas adsorbcijos mechanizmas ant ceolitų su daug Al atomų yra cheminė adsorbcija [33].

Struktūriškai panašūs į aliumosilikatų ceolitus, tačiau skirtingas savybes turintys kristaliniai mikroporiniai aliumofosfatai, trumpiau įvardijami kaip AlPO_n , kur n – struktūros tipas. Jų struktūra paremta AlO_2^- ir PO_2^+ pasikartojančiais tetraedriniais fragmentais [7, 32].



15 pav. Ceotipo struktūros fragmentas



16 pav. AEL struktūrinio tipo elementarioji kristalinė gardelė

Kitaip nei ceolituose, aliumofosfatų struktūroje Al ir P atomų santykis yra griežtai lygus 1, kadangi, dėl Lowenstein'o taisyklės, negalimos tiek $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$, tiek $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ jungtys. Tai nulemia aliumofosfatų elektrinį neutralumą, kuris dažniau nulemia, kad pagrindinis adsorbcijos mechanizmas yra fizikinė adsorbcija [34].

Tarp atrastų aliumofosfatų struktūrų tipų beveik pusė jų turi analogus tarp ceolitų. Mokslinėje literatūroje dėl to aliumofosfatai neretai vadinami ceolitais, nors yra reikšmingų anksčiau minėtų skirtumų tarp šių junginių klasių. Todėl plinta naudojimas ceotipų termino (angl. *zeotype*), akcentuojantis struktūrinį junginių panašumą, tačiau atskiriantis juos dėl skirtingos cheminės sudėties. 1973 metais Tarptautinės ceolitų asociacijos (angl. *International zeolite association*) sukurta duomenų bazė, skirta klasifikuoti ceolitus ir ceotipus pagal jų struktūros tipą, taip pat sugrupuoti vertingą medžiagų kristalografinę informaciją, teorinius rentgeno difrakcinės analizės spektrus, kristalinių gardelių modelius ir kitus duomenis [35, 36].

Konkrečioms kristalinėms struktūroms gauti gali nepakakti vien tinkamų išorinių sintezės sąlygų palaikymo, kadangi kai kurie ceolitai ir ceotipai turi panašius porų dydžius, panašų elementarių struktūros vienetų išsidėstymą. Todėl šių sudėtingesnių kristalinių medžiagų sintezėse neretai naudojami struktūrą orientuojantys agentai (angl. *structure directing agents* (SDA)). Dažniausiai naudojamos organinės medžiagos, pagrindinės iš jų yra įvairūs aminorai arba ketvirtinių aminių druskos [36, 37].

SDA ceolitų ir ceotipų sintezėje veikia lyg trafaretas – SDA molekulės yra gana specifinės tam tikroms porinių medžiagų struktūroms, taigi turi reikiamus matmenis ir erdvinę formą. Ceolitų ir ceotipų kristalinių centrų užuomazgos susidaro prie SDA molekulės, atitinkamai formuojama norimos konfigūracijos kristalinė gardelė. Svarbu akcentuoti, kad išorinės sąlygos taip pat turi labai daug įtakos galutinei porinės kristalinės medžiagos struktūrai, tačiau SDA nulemia konkretų tos struktūros tipą [38].

Nors ceolitų ir ceotipų sintezėje dažniausias yra solvoterminis metodas, kada naudojamas vanduo ar koks nors kitas tirpiklis kaip terpė, populiarumo įgyja jonoterminis metodas, kuris išsiskiria joninio skysčio (angl. *ionic liquid*) kaip terpės naudojimu. Joninis skystis tokių sintezių atveju yra žemoje temperatūroje besilydanti organinė druska (dažniausi 1-alkil-3-metil imidazolio bromidai), kuri tuo pat metu gali būti kaip struktūrą orientuojantis agentas. Kadangi SDA koncentracija tokios sintezės metu yra labai didelė, gaunamos kristalinės medžiagos yra didelio grynumo, tačiau gaunami gerokai mažesni kristalai [39–41].

2. Tiriamoji dalis

Tyrimo metu pirma dviem skirtingais būdais sintetinamas AlPO-11 ceotipas, pasirenkama tinkamesnė sintezė norint pasigaminti daugiau pakankamai švaraus aliumofosfato. Tuomet vykdomas adsorbcijos eksperimentas ir lyginami pagamintas AlPO-11 ceotipas ir komercinis NaA ceolitas. Ceolitas A pasirenkamas dėl lengvesnio prieinamumo ir dėl artimo porų dydžio.

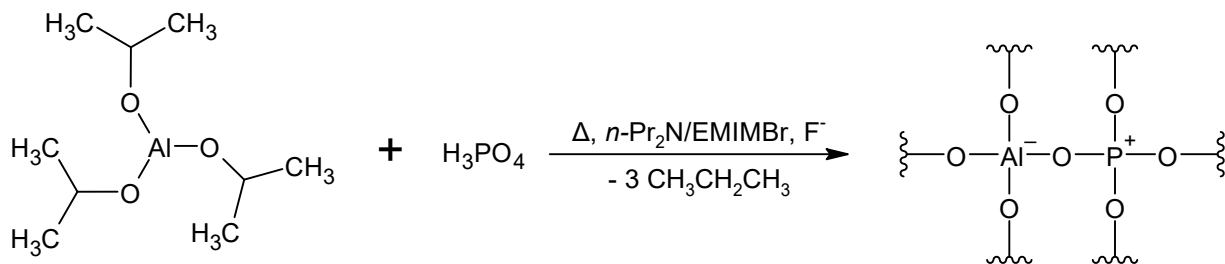
2.1. Medžiagos ir metodai

Naudotos medžiagos ir reagentai

- Aliuminio triizopropoksidas $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$, $\geq 98\%$ grynumas, *Sigma–Aldrich*. Naudotas kaip aliuminio šaltinis aliumofosfato sintezėje.
- Fosforo rūgštis H_3PO_4 , gryna (85 %), *Eurochemicals*. Naudota kaip fosforo šaltinis aliumofosfato sintezėje.
- Fluoro rūgštis, HF, koncentruota (40 %), *Sigma–Aldrich*. Naudota aliumofosfato sintezėje konkrečiai struktūrai gauti.
- *n*-dipropilaminas, $(n\text{-Pr})_2\text{N}$, $> 99\%$ grynumas, *Sigma–Aldrich*. Naudotas aliumofosfato sintezėje konkrečiai struktūrai gauti.
- Švino nitratas $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, grynas, bevandenis, *Chempur*. Naudotas kaip adsorbentas adsorbcijos tyrime.
- Ceolitas NaA, *Химреактивкомплект*. Naudotas kaip adsorbentas palyginimui su AlPO-11.

Ceotipo AlPO-11 sintezės procedūra

Pagrindinė vykdoma aliumofosfatų sintezės reakcija pavaizduota 17 pav. Sintezė atliekama dviem būdais: jonoterminiu ir mikrobangų hidroterminiu.



17 pav. Aliumofosfatų ceotipų sintezės reakcijos lygtis

Jonoterminės sintezės būdu. 1-etil-3-metilimidazolio bromido (EMIMBr) druska išlydoma 130 °C temperatūroje apvaliadugnėje kolboje. Į tirpiklį dedamas aliuminio izopropoksidas $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$, supilami 85 % fosforo rūgšties H_3PO_4 ir 40 % vandenilio fluorida HF rūgščių tirpalai. Galutinis EMIMBr:Al:P:F santykis lygus 40:1:3:0,6. Mišinys maišomas 1 h 130 °C, tuomet mėgintuvėlyje, uždengtame teflono paviršiaus dangteliu, perkeliamas į mikrobangų reaktorių (Monowave 300, Anton Paar, Vokietija). Nustatoma programa: 850 W, 170 °C, temperatūra pasiekama per 3 minutes, išlaikoma 120 minučių, maišymas 600 apsisukimų per minutę, vėsinimas iki 65 °C. Po sintezės suspensija praskiedžiama distiliuotu vandeniu, filtruojama vakuuminiu filtravimu. Nufiltruoti kristalai plaunami vandeniu ir acetonu. Medžiaga 48 h džiovinama ore ir iškaitinama 500 °C temperatūroje 4 h, siekiant pilnai pašalinti lakias organines atliekas [42]. Pagrindinė sintezės

procedūra vykdyta naudojant 15,28 g EMIMBr, 0,408 g $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$, 0,411 mL H_3PO_4 (85 %), 0,053 mL HF (40 %).

Sintezė mikrobangų hidroterminiu būdu. $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ ir H_3PO_4 gelis užpilamas distiliuotu vandeniu ir suspensija maišoma 1 h. Tuomet pridedamas *n*-dipropilaminas Pr_2N (DPA) ir HF, maišoma dar 2 h. Galutinis $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}:\text{P}:\text{F}:\text{N}$ santykis lygus 70:1,1:1,3:0,5:1,6. Tuomet mišinys perkeliamas į mikrobangų reaktorių. Nustatoma programa: 850 W, 180 °C, temperatūra pasiekama per 3 minutes, išlaikoma 60 minučių, maišymas 600 apsisukimų per minutę, vėsinimas iki 65 °C. Suspensija praskiedžiama distiliuotu vandeniu, filtruojama vakuuminiu filtravimu. Nufiltruoti kristalai plaunami vandeniu ir acetonu. Medžiaga 48 h džiovinama ore ir iškaitinama 500 °C temperatūroje 4 h, siekiant pilnai pašalinti lakias organines atliekas [43]. Pagrindinė sintezės procedūra vykdyta naudojant 9,48 H_2O , 1,797 g $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$, 0,712 mL H_3PO_4 (85 %), 0,769 mL HF (10 %).

Gauti AlPO-11 milteliai prieš naudojant juos struktūros ir savybių tyrimams papildomai permalami rutuliniu malūnu, persijojami per 125 mikrometrų sietą. Malimas ir sijojimas taip pat atliekamas su ceolitu NaA.

Charakterizavimas ir vizualizavimas

Gautų produkto kristalinei struktūrai nustatyti naudojama Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (toliau – RSDA), atlikta „D8 Advance“ (Bruker AXS, Vokietija) difraktometru. Analizės metu naudota $\text{CuK}\alpha$ spinduliuotė, 0,02 mm Ni filtrai, o detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 °. Analizė atlikta intervale $2\theta = 3\text{--}70$ °. Gautų duomenų analizė atlikta naudojant „Search-Match“ programinę įrangą.

Produktų nuotraukos padarytos naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą (toliau – SEM) S-3400N (Hitachi, Japonija). Visoms bandinių nuotraukoms naudota greitinimo įtampa lygi 5 kV, vaizdas didinamas 500, 1000, 3000 ir 5000 kartų.

Dalelių paviršiaus morfologija ir dalelių dydžio pasiskirstymas vertinami remiantis energijos difrakcijos spektroskopijos (toliau – EDS) analizės duomenimis. EDS atliekama pasinaudojant su prie SEM prijungtu „Bruker Quad 5040“ EDS detektoriumi. Naudota 15 kV elektronų greitinimo įtampa.

Terminėms ceotipo produktų savybėms nustatyti atlikta vienalaikė terminė analizė (toliau – VTA) „STA PT-1000“ (Linseis, Vokietija) aparatu. VTA duomenys yra analogiški termogravimetrinės analizės TGA ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (toliau – DSK) duomenims, tik, keliant temperatūrą, analizių duomenys yra fiksuojami tuo pat metu. Analizės parametrai: temperatūros didinimo greitis – 10 °C/min, temperatūros intervalas – 25–945 °C, etalonas – tuščias platinos tiglis, atmosfera krosnyje – azotas N_2 , bandinio masė – 10 mg. Matavimų tikslumas ± 3 °C.

Kristalinės gardelės nuotraukos sugeneruotos su programine įranga „Vesta“, naudojantis kristalografiniiais AlPO-11 struktūros tipo AEL ir NaA struktūros tipo LTA duomenimis.

Adsorbcijos tyrimo metodika

Adsorbcinės ceotipo ir ceolito savybės nustatomos atliekant sunkiųjų metalų adsorbcijos iš vandeninių tirpalų adsorbciją. Atliekamas adsorbcijos pusiausvyros ir proceso kinetikos vertinimas.

Adsorbcijos pusiausvyros tyrimui į devynias 20 °C termostatuojamas 50 mL kūgines kolbas suberiama po 0,20 g tiriamo adsorbento. Tuomet į kiekvieną kolbą supilama po 20 mL termostatuotų Pb²⁺ tirpalų, kurių koncentracijos atitinkamai yra 1 g/L; 3 g/L; 6 g/L; 10 g/L; 15 g/L; 20 g/L; 30 g/L; 40 g/L; 50 g/L. Paruoštos suspensijos yra nuolatos maišomos magnetine maišykle. Bandiniai paaimami:

- adsorbcijos pusiausvyros vertinimui – po 120 min iš kiekvienos koncentracijos sistemų;
- adsorbcijos kinetikos vertinimui – iš 1 g/L, 20 g/L ir 50 g/L koncentracijų sistemų paaimami bandiniai ties 1, 5, 10, 15, 30, 60 ir 120 min.

Viso adsorbcijos proceso metu palaikomas 0,01 g adsorbento : 1 mL adsorbato tirpalo santykis. Iš kolbų su 1 g/L, 3 g/L ir 6 g/L paimitas Pb²⁺ tirpalo bandinys skiedžiamas 10² kartų, iš likusių – 10³ kartų. Tyrimas kartojamas iš viso 3 kartus ir išvedamas kiekvieno bandinio koncentracijos vidurkis.

Gautuose praskiestuose tirpaluose nustatoma Pb²⁺ jonų koncentracija, naudojantis Perkin Elmer AAnalyst 200 liepsnos atominės absorbcijos spektrometru. Bandiniai atomizuojami acetileno (debitas 2,5 L/min) ir oro (debitas 10 L/min) mišinio liepsnoje.

2 lentelė. Švino atominės absorbcijos spektrinės analizės sąlygos

Bangos ilgis, nm	Plyšys, nm	Santykinis triukšmas	Charakteringa koncentracija, mg/L	Charakteringos koncentracijos patikrinimas, mg/L	Linijinis intervalas, mg/L
283,3	0,7/0,2	0,43	0,45	20,0	20,0

Gautos koncentracijų vertės perskaičiuojamos, prieš tai įvertinant naudotus skiedimus, į adsorbuotų Pb²⁺ jonų koncentraciją pagal lygtį:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}; \quad (31)$$

čia q , mg/g – adsorbuotų Pb²⁺ jonų koncentracija ant kietos fazės; C_0 ir C_e , mg/L – atitinkamai pradinė ir galinė Pb²⁺ koncentracija; V , L – tirpalo tūris; m , g – adsorbento masė.

Modeliavimas

Adsorbcijos pobūdžiui, mechanizmui, adsorbento paviršiui geriau įvertinti naudojami Lengmiūro, Freundlichio, D-R, Temkino ir Toto adsorbcijos pusiausvyros izotermų modeliai ir pseudo-pirmojo laipsnio, pseudo-antrojo laipsnio, Elovičiaus ir IPD adsorbcijos kinetikos izotermų modeliai.

Netiesinių ir tiesinių modelių kreivių priderinimas (angl. *curve fitting*) atliekamas su programine įranga „Origin 2025“. Modelių atitikimas sistemai vertinamas pagal rodiklius:

- R^2 – determinacijos koeficientas. Parodo, kiek tiksliai eksperimentiniai duomenys yra apibūdinami modelio lygtimi. Kinta nuo 0 iki 1; 0 reiškia, kad duomenys modeliu visiškai nėra aprašomi, 1 – duomenys modeliu aprašomi visiškai.
- χ^2 – chi kvadratas (angl. *chi-squared*). Parodo eksperimentinių verčių atitikimą su modeliuotomis. Reikšmės neribotos ir prasideda nuo 0. Kai χ^2 yra arti 1 – modelis gerai aprašo eksperimentinius duomenis. Reikšmės didesnės už 1 reiškia prastesnį modelio atitikimą, o

atvejais, kada $\chi^2 \ll 1$, laikoma, kad įvyko „perteklinis priderinimas“ (angl. *overfitting*). Tokiu atveju modelis nebūtinai paaiškina duomenis, o atitinka ir gautą triukšmą bei paklaidas [44].

- Δq_e – empirinis rodiklis, kinetiniuose pseudo-pirmojo ir pseudo-antrąjo laipsnio modeliuose skirtas palyginti eksperimentinę pusiausvirąją adsorbato koncentraciją $q_e(\text{eks.})$ ant adsorbento su modeliu gauta $q_e(\text{mod.})$. Gaunamas:

$$\Delta q_e = \frac{|q_e(\text{eks.}) - q_e(\text{mod.})|}{q_e(\text{eks.})}.$$

Rodiklis nuo 0 iki 1 parodo, kiek $q_e(\text{mod.})$ skiriasi nuo $q_e(\text{eks.})$, tai padeda papildomai įvertinti kinetikos modelio prasmę eksperimentiniams duomenims.

Minėti rodikliai ir modelių parametrai apskaičiuojami automatiškai „Origin 2025“ programoje. Kreivės priderinimas sistemoje vykdomas pagal Levenberg‘o-Marquardt‘o fundamentalių parametru algoritmą.

Gauti duomenys „Origin 2025“ sistemoje grafikų sudarymui perkeliama į „MS Office Excel“.

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Pirmiausia remiantis įvairiais tyrimų metodais aptariami skirtingais sintezės būdais gautas ceotipo AlPO-11 produktai. Tada naudojami Pb^{2+} vandeniniai tirpalai tirti adsorbcinėms pagaminto ceotipo savybėms, kurios yra lyginamos su komerciniu NaA ceolitu.

2.2.1. Charakterizavimas

Charakterizuojami yra jonoterminės ir hidroterminės sintezių produktai siekiant surasti efektyvesnį ir didesnį AlPO-11 ceotipo grynumą leidžiantį pasiekti sintezės būdą. Medžiagos savybių tyrimų rezultatuose gauti jonoterminės ir hidroterminės sintezių produktai įvardinami atitinkamai 11-J ir 11-H.

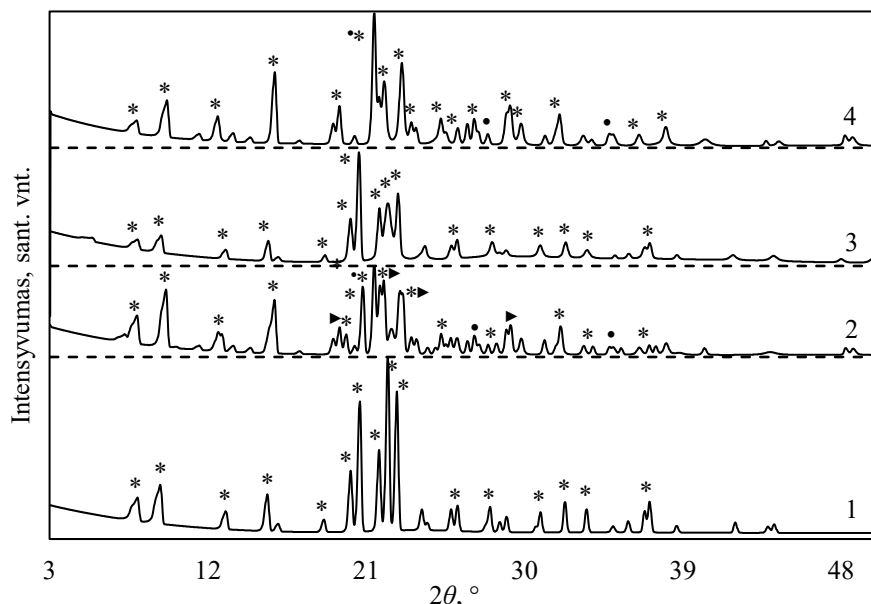
RSDA

RSDA kreivėse pastebima, kad visų bandinių rentgenogramose intensyviausios smailės gali būti priskiriamos AlPO-11 ceotipui. Tai indikuoja, kad abiejų tirtų sintezių metu gaunamas norimas produktas. Reikia paminėti, kad nekaitintų bandinių smailės atsiskyrusios aiškiau, turi mažiau tankių aliumofosfatų priemaišų. Jų atsiradimas galėtų būti paaiškintas dideliu produktų paviršiaus plotu, dėl kurio gautos medžiagos tampa jautresnės šalutinėms reakcijoms. Svarbu akcentuoti, kad rentgenogramoje 18 pav. santykinis smailių intensyvumas tarp bandinių išlaikytas toks pats, kaip originaliuose duomenyse, taigi aukštesnės AlPO-11 ceotipui priskiriamos smailės bandinyje 11-H galėtų reikšti didesnę ceotipo koncentraciją bandinyje. Nekaitintame 11-J bandinyje 2θ intervale nuo $\sim 20^\circ$ iki $\sim 35^\circ$ matomas nedidelis bazinės linijos pakilimas, kuris galėtų būti siejamas su amorfinių struktūrų susidarymu.

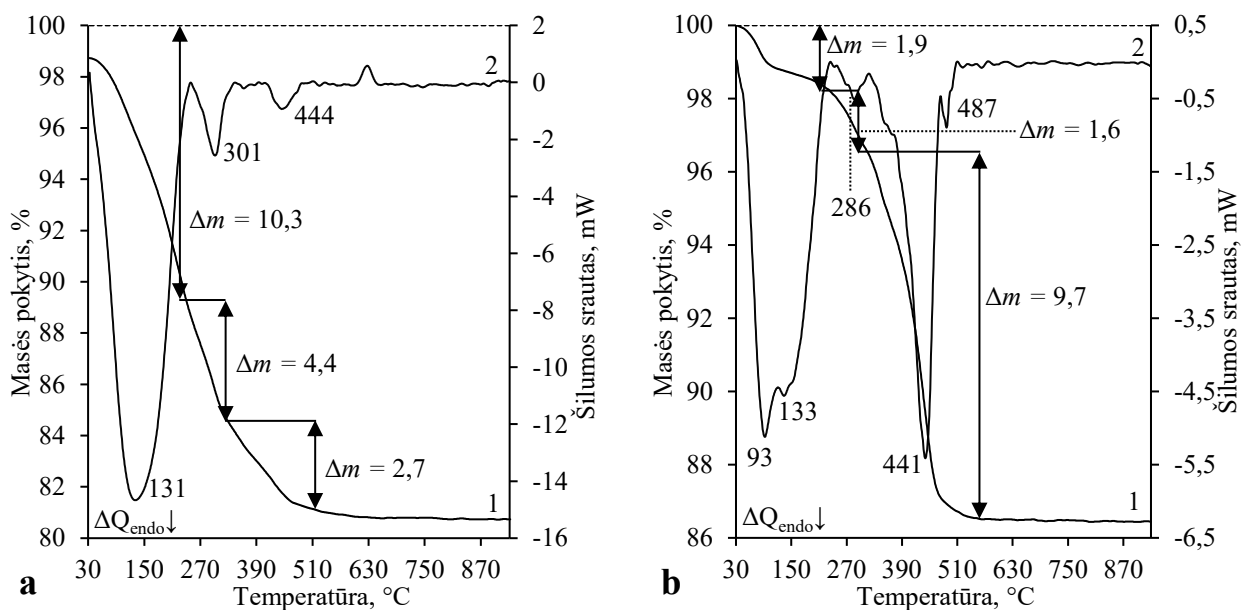
VTa

Abiejų adsorbentų DSK kreivėse pastebimas vandens pasišalinimo endoterminis efektas nuo 30°C iki 200°C . Platus efekto temperatūros intervalas aiškinamas vandens adsorbcija medžiagos mikroporose – AEL kristalinės struktūros tipas pasižymi siauromis viendimensėmis stulpelio formos poromis. Endoterminis efektas esant 301°C temperatūrai 19 pav. a) ir 286°C b) siejamas su

atitinkamai DPA ir EMIMBr pasišalinimu ir destrukcija. Smaile $\sim 440^\circ\text{C}$ gali lemti sintezės metu susidariusių amorfinių darinių destrukcija, kurių, remiantis RSDA duomenimis, daugiau galėjo susidaryti jonoterminės sintezės metu [45]. Reikia paminėti, kad 11-H bandinyje reikšmingai didesnius masės nuostolius lėmė vandens pasišalinimas, tai lemia vandens naudojimas kaip terpės. 11-H bandinio DSK kreivėje pastebimas nestiprus egzoterminis efektas 627°C temperatūroje, kuris galėtų būti nulemtas persikristalizavimo į tankias aliumofosfatų formas. Tai galėtų būti paremta RSDA duomenimis – kaitinto 11-H bandinio kreivėje aptinkama daugiau mažo intensyvumo smailių, kurios negali būti priskiriamos AlPO-11 ceotipui.



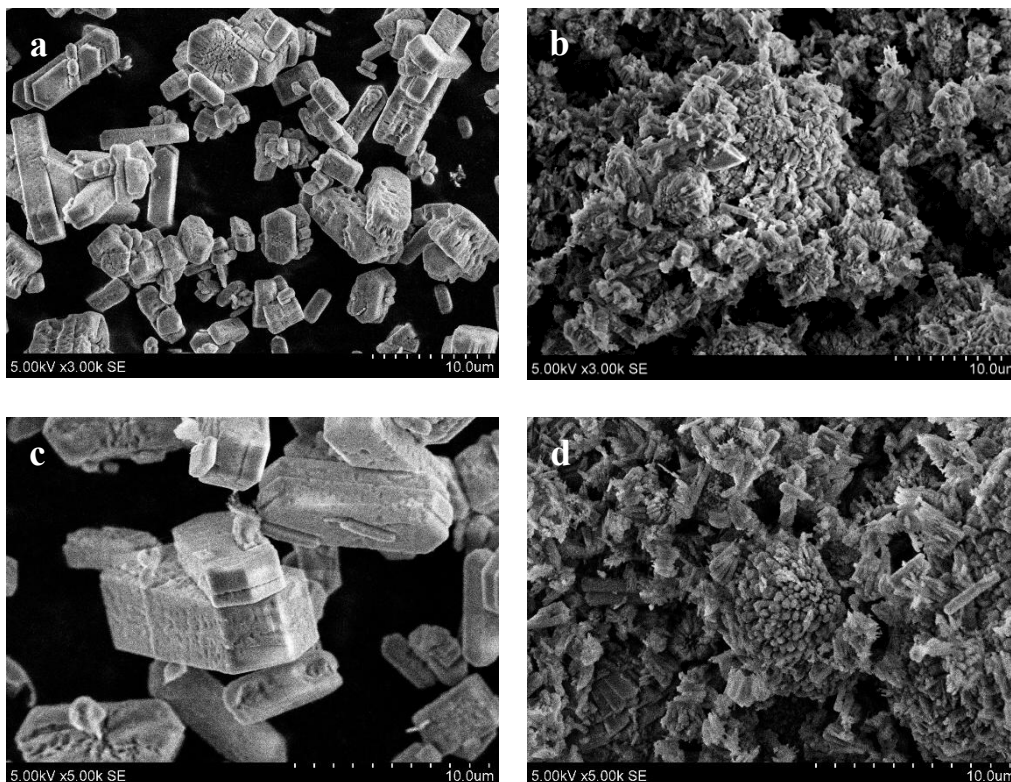
18 pav. Bandinių rentgenogramos: 1 – 11-H nekaitintas, 2 – 11-H kaitintas, 3 – 11-J nekaitintas, 4 – 11-J kaitintas; * – aliumofosfatas AlPO-11, • – berlinitas, rombinė singonija AlPO_4 (PDF 72-1161), ▶ – berlinitas, trigoninė singonija AlPO_4 (PDF 47-599)



19 pav. VTA duomenys: a – 11-H, b – 11-J; 1 – TGA kreivė, 2 – DSK kreivė

SEM

Nuotraukose 20 pav. pastebima, kad abiejuose bandiniuose sutinkamos kristalinės struktūros turi būdingą keturkampės prizmės su trikampės prizmės galais formą. Tokie rezultatai tikėtini, kadangi AlPO-11 būdingas AEL kristalinės struktūros tipas pasižymi rombine singonija [35]. Reikšmingai skiriasi formą turinčių dalelių dydis – 11-J medžiagos dalelės mažesnės, tai galėtų būti nulemta dėl didesnės struktūrą orientuojančio agento koncentracijos. Tai 11-J adsorbento sintezėje nulemia reikšmingai didesnį kristalų užuomazgų susidarymo greitį lyginant su kristalų augimo greičiu.



20 pav. SEM nuotraukos: a – 11-H, didinimas $\times 3000$; b – 11-J, didinimas $\times 3000$; c – 11-H, didinimas $\times 5000$; d – 11-J, didinimas $\times 5000$

EDS

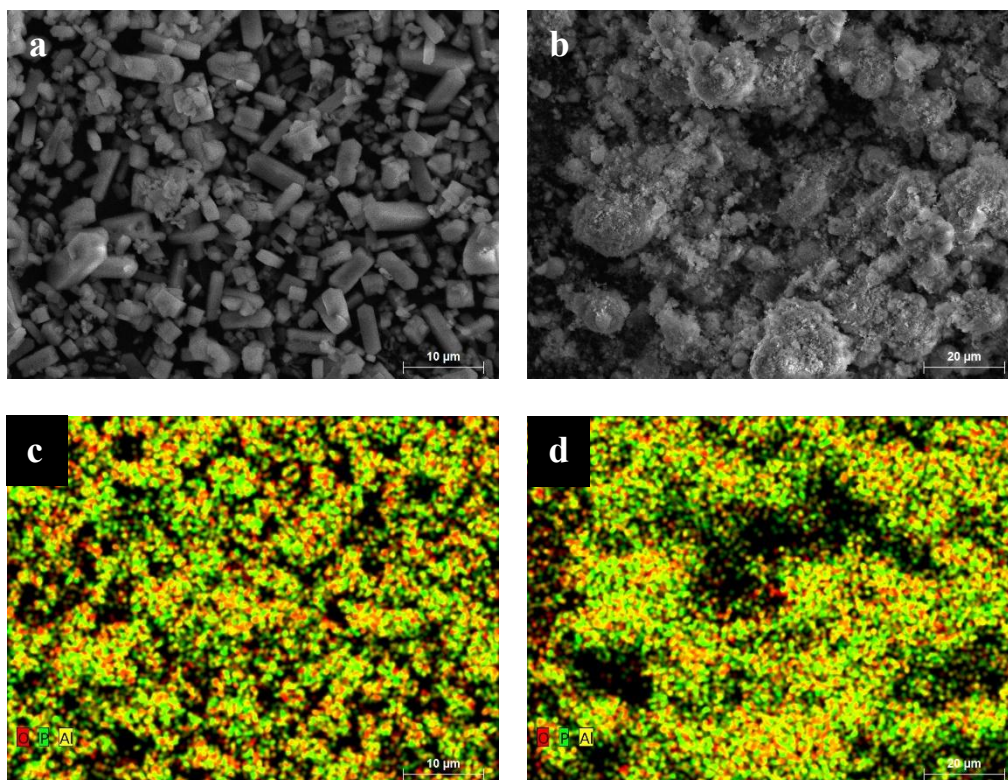
EDS analizės rezultatai matomi lentelėje. Duomenyse matoma anglies dalis nevertinama, kadangi produktų bandiniai atliekant SEM/EDS buvo priklijuoti prie lipnaus plastikinio pagrindo.

3 lentelė. Elementinė produktų 11-H ir 11-J sudėtis

Elementas \ Produktas	11-H	11-J
Anglis	3,27 %	13,2 %
Deguonis	67,53 %	59,71 %
Fosforas	14,23 %	13,32 %
Aliuminis	14,97 %	13,77 %

Žemėlapiuose (21 pav.) bei atominės matomųjų laukų sudėties 3 lentelėje matoma, kad visos matomajame lauke esančios struktūros susideda iš panašaus kiekio Al (geltona) ir P (žalia) atomų. Tokia sudėtis tikėtina AlPO-11 dalelėms, kadangi aliumofosfatuose, remiantis Lowenstein'o taisykle,

Al:P santykis yra griežtai 1. Tai kartu su RSDA rezultatais patvirtina, kad produktuose nėra reikšmingo kiekio kristalinių Al_2O_3 ar $\text{Al}(\text{OH})_3$ fazių.



21 pav. EDS žemėlapių matomieji laukai: a – 11-H, didinimas $\times 2000$, b – 11-J, didinimas $\times 1000$; EDS žemėlapiai: c – 11-H, didinimas $\times 2000$, d – 11-J, didinimas $\times 1000$

BET

BET metodu nustatyti adsorbentų 11-H ir 11-J paviršiaus plotai. Nustatyta, kad 11-H paviršiaus plotas $93,9 \text{ m}^2$ per gramą adsorbento, 11-J – $141,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Didesnis jonoterminės sintezės būdu gauto adsorbento plotas gali būti paaiškintas mažesniu dalelių dydžiu, kuris pastebėtas SEM nuotraukose. Tačiau svarbu paminėti, kad BET metodas nėra visiškai tikslus aptikti mikroporoms, kurios ALPO-11 ceotipe dominuoja, todėl gautos paviršiaus ploto reikšmės daugiausia suteikia informacijos apie dalelių dydį.

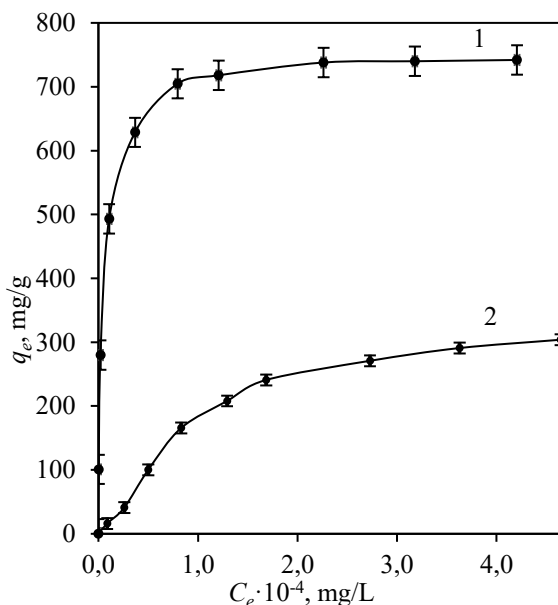
Sintezės metodo parinkimas

Adsorbentai 11-H ir 11-J, nustatyta, gali skirtis sudėtimi ir paviršiaus morfologija. Tačiau, siekiant su gaunamu ceotipu vykdyti adsorbcijos eksperimentus, reikalingas didesnis jo kiekis, kuris mikrobangų sintezės sąlygomis įmanomas gauti tik atliekant daug atskirų sintezės procesų, kurių mišiniai, dėl įrengimo ypatumų, negali būti didesnio nei 20 mL tūrio. Vienai jonoterminei sintezei sunaudojama daugiau EMIMBr nei vandens hidroterminėje, taip pat jonoterminėje naudojamas daugiau nei 4 kartus mažesnis kiekis $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$. Tai lemia, kad tame pačiame tūryje jonoterminės sintezės mišinio maksimali galima gauti produkto masė yra apie 5 kartus mažesnė. Taip pat reiktų paminėti, kad EMIMBr joninis skystis turi aukštą kainą, kuri apsunkina galimybes gauti didelius jo kiekius. Pramonėje jis gali būti perdirbamas, kadangi po sintezės nesuyra, prarandami tik minimalūs kiekiai, tačiau šio projekto metu EMIMBr perdirbimui sąlygų nebuvo.

Įvertinus minėto sintezės proceso efektyvumą, didesniui kiekiui AlPO-11 ceotipo pagaminti pasirenkamas hidroterminės sintezės metodas, todėl visuose likusiuose adsorbcijos eksperimentuose naudojamas adsorbentas 11-H. Toliau jis vadinamas AlPO-11.

2.2.2. Adsorbcijos pusiausvyros tyrimas

Adsorbentų AlPO-11 ir NaA adsorbcijos pusiausvyros izotermos matomos 22 pav.



22 pav. Pb^{2+} jonų adsorbcijos pusiausvyros izotermos ant adsorbentų 1 – NaA ir 2 – AlPO-11

Abiejų adsorbentų pusiausvyros izotermose pastebima tikėtina tendencija, kada adsorbato kiekis ant kietos fazės teigiamai priklauso nuo adsorbato koncentracijos skystoje fazėje. Priklausomybės pobūdis ceolito ir ceotipo sistemose artimas – pastebimas gana staigus pusiausvyrosios adsorbato koncentracijos ant adsorbento q_e didėjimas, paskui priklausomybė nuo adsorbato koncentracijos tirpale mažėja. NaA atveju pusiausvyra pasiekama jau nuo 10 g/L Pb^{2+} koncentracijos, AlPO-11 kreivės užlinkimas reikšmingai sumažėja tik nuo maždaug 40 g/L Pb^{2+} koncentracijos. Paskutinis kiekvienos kreivės taškas priimamas kaip eksperimentinės adsorbcijos talpos vertė, atitinkamai NaA ir AlPO-11 adsorbentams lygi 742 mg/g ir 304 mg/g. Remiantis IUPAC šešių izotermų tipų klasifikacija, Pb^{2+} adsorbcija ant ceolito ir ceotipo paviršių artimiausia I-ajam tipui. Jis dažniausiai priskiriamas sistemoms, kuriose dominuoja adsorbcija mikroporose, nėra uždelstų antrinių procesų (kaip dujinėse sistemose būdinga kondensacija), sulėtintos difuzijos. Tokios prielaidos yra suderinamos su tyrime naudotais adsorbentais – NaA ir AlPO-11 struktūros tipams atitinkamai LTA (14 pav.) ir AEL (16 pav.) būdingos mikroporos [35]. Pastebima, kad reikšmingai didesnė yra NaA adsorbcinė talpa – panašiose pusiausvyrosiose Pb^{2+} koncentracijose adsorbato kiekis ant kietos fazės tarp adsorbentų skiriasi daugiau nei 2 kartus.

Detaliau adsorbcijos pobūdį ir adsorbentų paviršių pažinti padeda adsorbcijos pusiausvyros izotermų modeliai. AlPO-11 adsorbcijos tiesinių ir netiesinių modelių parametrai matomi 4 lentelėje. Visi AlPO-11 pusiausvyros modeliavimo rezultatų grafikai pavaizduoti 1 priede. Visose pusiausvyros izotermose modelio kreivė vaizduojama raudona spalva.

Reikia paminėti, kad tiesiniams modeliams neskaičiuojamas χ^2 . Rodikliui tinkamai paskaičiuoti reikalingos statistinės paklaidos, be kurių chi-kvadratas būna neracionaliai mažos arba didelės vertės.

Tiesiniuose modeliuose kreivėms brėžti naudojamos logaritmuotos, atvirkštinės ar kitaip matematiškai apdorotos q_e ir C_e vertės, todėl paklaidos tokiu atveju turi mažai prasmės. Taip pat pabrėžiama, kad determinacijos koeficientas R^2 tiesiniuose modeliuose yra prasmingesnis, kadangi neaktualus yra kreivės pobūdis, kitaip nei netiesiniuose modeliuose, kuriuose R^2 ne visada gali būti tinkamas rodiklis eksperimentinės ir apskaičiuotos kreivių pobūdžių tapatumui įvertinti.

4 lentelė. AlPO-11 adsorbento pusiausvyros izotermų modelių parametrai ir statistiniai rodikliai

Modelis	Parametras	Tiesiniai modeliai	Netiesiniai modeliai
Lengmiūro	q_{mL} , mg/g	834,38	401,70
	K_L , L/mg	$2,23 \cdot 10^{-5}$	$7,53 \cdot 10^{-5}$
	R_L	[0,473; 0,978]	[0,210; 0,930]
	R^2	0,995	0,988
	χ^2	–	2,21
Freundlichio	K_F	0,126	1,82
	n	1,32	2,06
	R^2	0,935	0,942
	χ^2	–	11,02
Temkino	K_T , L/mg	$9,43 \cdot 10^{-4}$	$9,39 \cdot 10^{-4}$
	B_T , mg/g	81,34	81,23
	R^2	0,967	0,963
	χ^2	–	5,99
D-R	q_{mD-R} , mg/g	244,83	283,29
	B_{D-R} , mol ² /kJ ²	1087,88	5,39
	E , kJ/mol	0,0214	0,3046
	R^2	0,878	0,947
	χ^2	–	8,49
Toto	q_{mTo} , mg/g	–	391,53
	K_{To} , (mg/L) ^{t}	–	$4,31 \cdot 10^{-5}$
	t	–	1,36
	R^2	–	0,994
	χ^2	–	1,12

Pirmiausia įsivertinama, kad Pb^{2+} jonų adsorbcijos ant projekte gauto AlPO-11 adsorbento, ko gero, neaprašo Freundlichio ir D-R pusiausvyros izotermų modeliai. Tai remiama tuo, kad jų netiesinių modelių rodiklis χ^2 yra labiausiai reikšmingai nutolęs nuo $\chi^2 = 1$, taip pat mažesnės jų R^2 vertės, lyginant su kitų modelių. Tiesiniu ir netiesiniu D-R modeliu apskaičiuota adsorbcijos talpa q_{mD-R} indikuoja, kad D-R modelis nėra tinkamas tirtam procesui aprašyti, kadangi gaunama parametro vertė yra žemesnė nei gauta eksperimentinė. Kadangi AlPO-11 pusiausvyros izotermos kreivė (22 pav., 2), galutinai nėra užlinkusi, būtų galima manyti, kad matematiškai prognozuojama adsorbcijos talpos vertė turėtų būti artima ir didesnė už gautą eksperimentinę 304 mg/g.

Remiantis statistiniais parametrais, geriausiai adsorbcijos procesą ant AlPO-11 adsorbento aprašo Lengmiūro (23 pav.) ir Toto (24 pav.) pusiausvyros izotermos modeliai. Svarbu paminėti, kad Toto

modelis turi 3 parametrus, todėl tikėtina, kad tai nulemia geresnį matematinį adsorbcijos duomenų aprašymą, kurio 2 parametrų modeliai nebūtinai gali pasiekti.

Tiesiniame Lengmiūro modelyje eksperimentiniai duomenys atidedami pagal funkciją $f(1/C_e) = 1/q_e$. Tais atvejais, kada pusiausvyros izotermos kreivė greitai kyla mažesnėse koncentracijose ir lėtai užlinksta didesnėse, didžioji dalis minėta funkcija atidėtų taškų išsidėsto labai arti, o likę, kurių C_e vertės buvo žemos, labai nutolsta nuo likusių ir gaunama priklausomybė, kurios determinacijos koeficientas gaunamas aukštas tik dėl plataus $1/C_e$ verčių intervalo (23 pav., b). Tai, galima manyti, nulemia tai, kad q_{mL} , gautas pagal tiesinį modelį, nustatytas neracionaliai per didelis. Remiantis tuo teigiama, kad tiesinis Lengmiūro modelis nėra tinkamas sistemai aprašyti. Priešingai, netiesinio modelio kreivė atitinka eksperimentinės pobūdį, gaunamas apskaičiuotas $q_{mL} = 401,7$ mg/g. yra racionaliai didesnis už eksperimentinį. Aukštas $R^2 = 0,988$ reikštų gerą eksperimentinės kreivės aprašymą modelio kreive, o $\chi^2 = 2,21$, nors reikšmingai daugiau nei 1, indikuoja, kad Lengmiūro modelis gali apibūdinti adsorbcijos procesą, tačiau negali būti pilnai taikomos visos modelio prielaidos. Pagal netiesinį modelį gaunamas R_L rodiklis skirtingose pradinėse koncentracijose varijuoja nuo 0,21 iki 0,93, tai patvirtina, kad adsorbcijos procesas tikėtinas ir grįžtamas [20, 22].

Toto pusiausvyros adsorbcijos izotermos modelis gali būti laikomas tinkamesniu aprašyti adsorbcijos ant AlPO-11 ceotipo procesą. Parametras $t = 1,36$ indikuoja reikšmingą nukrypimą nuo Lengmiūro izotermos, todėl galima teigti, kad AlPO-11 paviršius yra energetiškai heterogeninis [21]. Abu minėti modeliai daro prielaidą, kad adsorbento paviršiuje formuojasi adsorbato monosluoksnis, tačiau ceotipuose dominuojančios mikroporos gali sudaryti sąlygas adsorbatui kauptis jose, todėl monosluoksnio terminas nėra visiškai tinkamas. Svarbu paminėti, kad adsorbcija mikroporose pusiausvyros izotermai gali suteikti cheminei adsorbcijai būdingą statmeną formą, kada jau nedidelės adsorbato koncentracijos sistemose desorbcija iš mikroporų tampa apsunkinta. Tačiau, remiantis adsorbcijai tinkamais aprašyti pusiausvyros izotermos modelių prielaidomis ir tuo, kad AlPO-11 pasižymi elektriniu neutralumu, gali būti atmetama cheminės adsorbcijos galimybė. Tai, kad fizikinės adsorbcijos mechanizmas dominuoja adsorbcijoje ant AlPO-11, gali patvirtinti ir Temkino lygties parametras b_T . Šiuo atveju jis apskaičiuojamas naudojantis tiksliausia turima adsorbcijos talpos verte iš Toto izotermos $q_{mTo} = 391,53$ mg/g. Iš Temkino lygties netiesinės formos (19)

$$q_e = B_T \cdot \ln(K_T \cdot C_e),$$

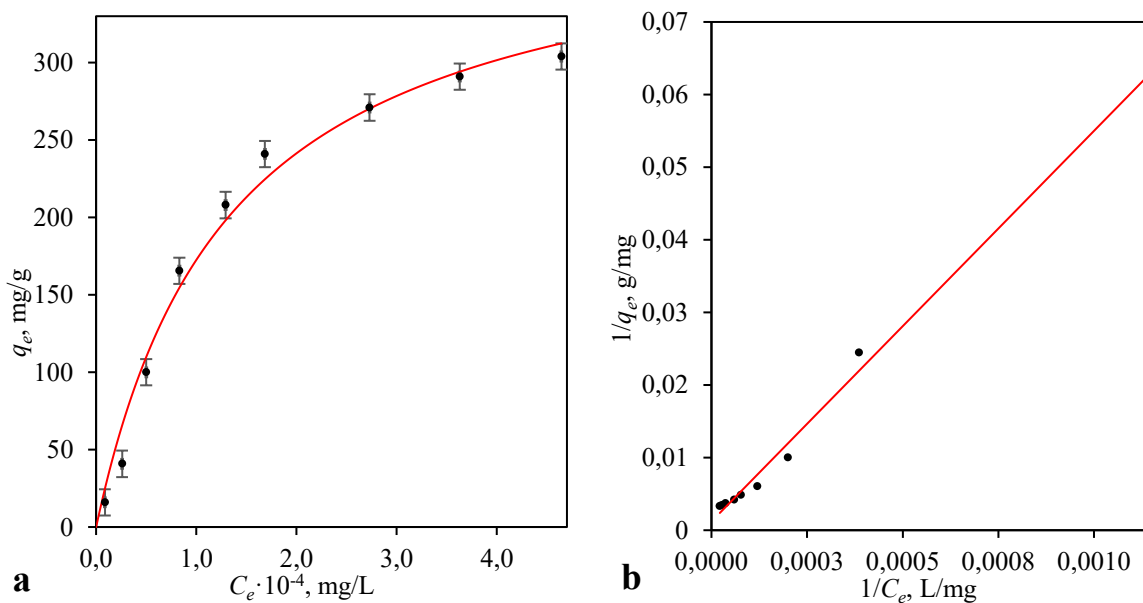
gaunama, kad

$$B_T = \frac{q_{\infty T} \cdot R \cdot T}{b_T} \rightarrow b_T = \frac{q_{\infty T} \cdot R \cdot T}{B_T}. \quad (32)$$

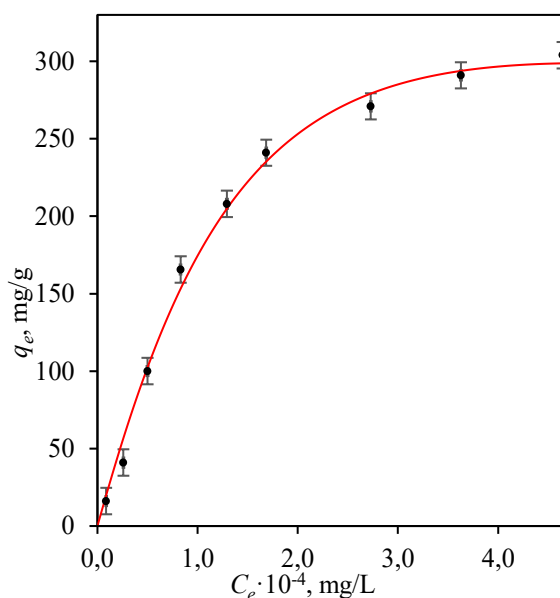
Įstačius reikiamas vertes apskaičiuojama b_T . Naudojama netiesiniu modeliu apskaičiuota B_T reikšmė, tačiau reikšmingos įtakos galutinei reikšmei tai neturi, kadangi artimos yra tiesiniu ir netiesiniu modeliu gautos parametro vertės.

$$b_T = \frac{391,53 \cdot 8,314 \cdot (20 + 273)}{81,34} = 11741 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 11,74 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

Nustatyta, kad parametro b_T reikšmė < 20 kJ/mol indikuoja, kad duominuojantis adsorbcijos mechanizmas yra fizikinė adsorbcija [20, 24]. Temkino modelis šiuo atveju, nors nėra statistiškai reikšmingai tinkantis procesui aprašyti, gali būti naudingas patvirtinti adsorbcijos mechanizmo prielaidoms.



23 pav. Adsorbcijos ant ALPO-11 Lengmiūro pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma



24 pav. Adsorbcijos ant ALPO-11 Toto adsorbcijos pusiausvyros izotermos modelio netiesinė forma

NaA adsorbcijos tiesinių ir netiesinių modelių parametrai matomi 5 lentelėje. Visi NaA pusiausvyros modeliavimo rezultatų grafikai pavaizduoti 2 priede.

Panašiai kaip su ALPO-11 adsorbento procesu, priimama, kad Freundlichio ir D-R modeliai nėra tinkami procesui ant ceolito NaA aprašyti. Lyginant su kitomis izotermomis, reikšmingai žemesnės tiek tiesinių, tiek netiesinių minėtų modelių formų R^2 vertės ir didesnės χ^2 indikuoja, kad Freundlichio ir D-R prielaidos negali būti tiesiogiai taikomos tiriamai sistemai. Modelių nesuderinamumas gerai matomas ir grafinėse priklausomybėse (1 priedas).

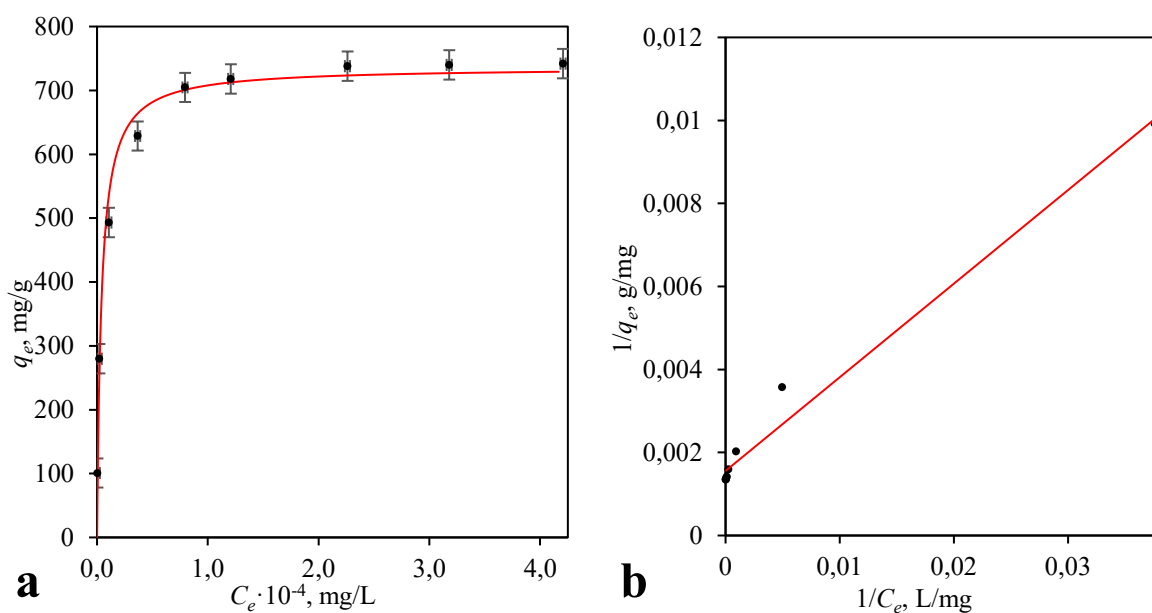
5 lentelė. NaA adsorbento pusiausvyros izotermų modelių parametrai ir statistiniai rodikliai

Modelis	Parametras	Tiesiniai modeliai	Netiesiniai modeliai
Lengmiūro	q_{mL} , mg/g	641,56	736,33
	K_L , L/mg	$6,91 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$
	R_L	[0,002; 0,126]	[0,008; 0,286]
	R^2	0,983	0,988
	χ^2	–	1,84
Freundlichio	K_F	62,09	132,98
	n	3,92	5,83
	R^2	0,893	0,925
	χ^2	–	11,62
Temkino	K_T , L/mg	0,145	0,145
	B_T , mg/g	92,24	92,24
	R^2	0,968	0,964
	χ^2	–	3,77
D-R	q_{mD-R} , mg/g	636,72	685,98
	B_{D-R} , mol ² /kJ ²	21,38	$6,53 \cdot 10^{-3}$
	E , kJ/mol	0,153	8,75
	R^2	0,874	0,864
	χ^2	–	14,19
Toto	q_{mTo} , mg/g	–	610,67
	K_{To} , (mg/L) ^t	–	$4,75 \cdot 10^{-3}$
	t	–	0,947
	R^2	–	0,990
	χ^2	–	1,07

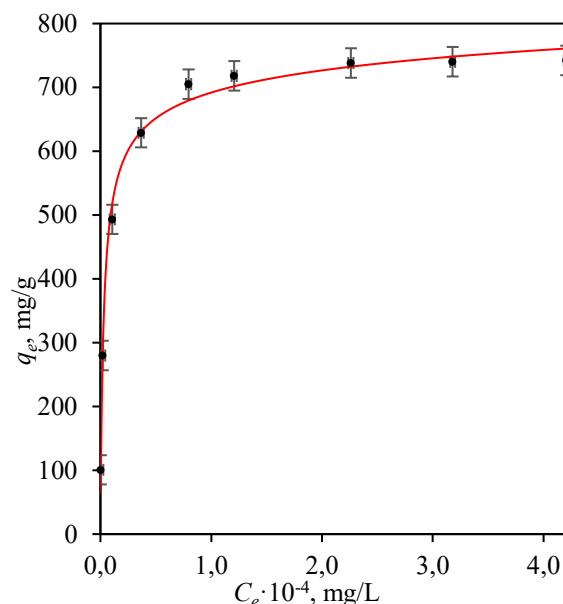
NaA modelių adsorbcijos pusiausvyros konstantų reikšmės, lyginant su AlPO-11, yra reikšmingai didesnės – K_L ir K_{To} vertės tarp adsorbentų skiriasi 10^2 , o K_T beveik 10^3 . Tai reiškia ant ceolito vykstantį greitesnį ir labiau termodinamiškai palankų procesą. Nors panašų dėsningumą rodo ir Freundlichio izotermos konstanta K_F , dėl modelio neatitikimo negalima patikimai vertinti parametru dydžių.

Remiantis 22 pav. galima pastebėti, kad Pb^{2+} jonų adsorbcija ant NaA pusiausvirąjį adsorbuotą kiekį tiriamajame koncentracijų intervale pasiekia pilnai ir pasiekia greičiau nei AlPO-11. Todėl eksperimentinė pusiausviroji adsorbato koncentracija adsorbento paviršiuje yra pakankamai tiksli adsorbcijos talpai numatyti. Tai atitinkamai lemia, kad adsorbcijos talpą numatantys modeliai turi atitikti eksperimentinę reikšmę su nedidele paklaida. Nors Toto (26 pav.) modelio tinkamumą paremtų aukšta R^2 ir labai artima vienetui χ^2 reikšmė, pastebėtina, kad parametras $q_{mTo} = 610,67$ mg/g yra reikšmingai nutolęs nuo gauto eksperimentinio 742 mg/g. Gaunama, kad Toto modelio lygtis gerai aprašo gautus eksperimentinius duomenis, tačiau negalima taikyti modelio prielaidų, kadangi apskaičiuoti parametrai nesutampa su sistemos duomenimis.

Mažiau tiksliai, bet pakankamai gerai Pb^{2+} jonų adsorbciją ant NaA paviršiaus apibūdina netiesinis Lengmiūro pusiausvyros izotermos modelis (25 pav., b), kurio adsorbcijos talpos parametras $q_{mL} = 736,33 \text{ mg/g}$ yra labai artimas eksperimentinei adsorbcijos talpai. Reikšmingų įžvalgų suteikia Temkino izotermos parametras b_T , kuris NaA adsorbcijos atveju gali būti paskaičiuojamas naudojantis Lengmiūro netiesinės formos adsorbcijos talpa. Pagal formulę (32) apskaičiuota proceso šiluma $b_T = 19,45 \text{ kJ/mol}$. Laikoma, kad b_T esant 20 kJ/mol ir daugiau dominuojantis adsorbcijos mechanizmas yra joninių ryšių susidarymas, taigi $19,45 \text{ kJ/mol}$ galėtų indikuoti, kad reikšminga dalis tarpfaziniame paviršiuje esančių sąveikų tarp ceolito ir Pb^{2+} jonų yra nulemtos joninių ryšių. Tai remia ir analizės su liepsnos atominės absorbcijos spektrometru metu matyta ryški geltona-oranžinė šviesa, būdinga Na^+ jonams – tikėtina, kad Pb^{2+} jonai pakeitė Na^+ jonus adsorbento paviršiuje ir todėl jie gali būti aptinkami analizės metu. Svarbu paminėti, kad NaA ceolitas, priešingai nei AlPO-11 ceotipas, turi neigiamą krūvį struktūroje, kuris yra neutralizuotas Na^+ jonų. Tai sudaro tinkamas sąlygas cheminei adsorbcijai ar jonų mainams vykti. Lengmiūro adsorbcijos pusiausvyros modelio prielaidos negali tiesiogiai indikuoti jonų mainų ar cheminės adsorbcijos mechanizmo, tačiau remiantis minėta papildoma informacija galima manyti, kad NaA paviršiuje Pb^{2+} jonų adsorbcija paremta joninėmis sąveikomis. Adsorbento paviršiaus pobūdžio šiuo atveju vienareikšmiškai apibrėžti negalima.



25 pav. Adsorbcijos ant NaA Lengmiūro pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma



26 pav. Adsorbcijos ant NaA Toto adsorbcijos pusiausvyros izotermos modelio netiesinė forma

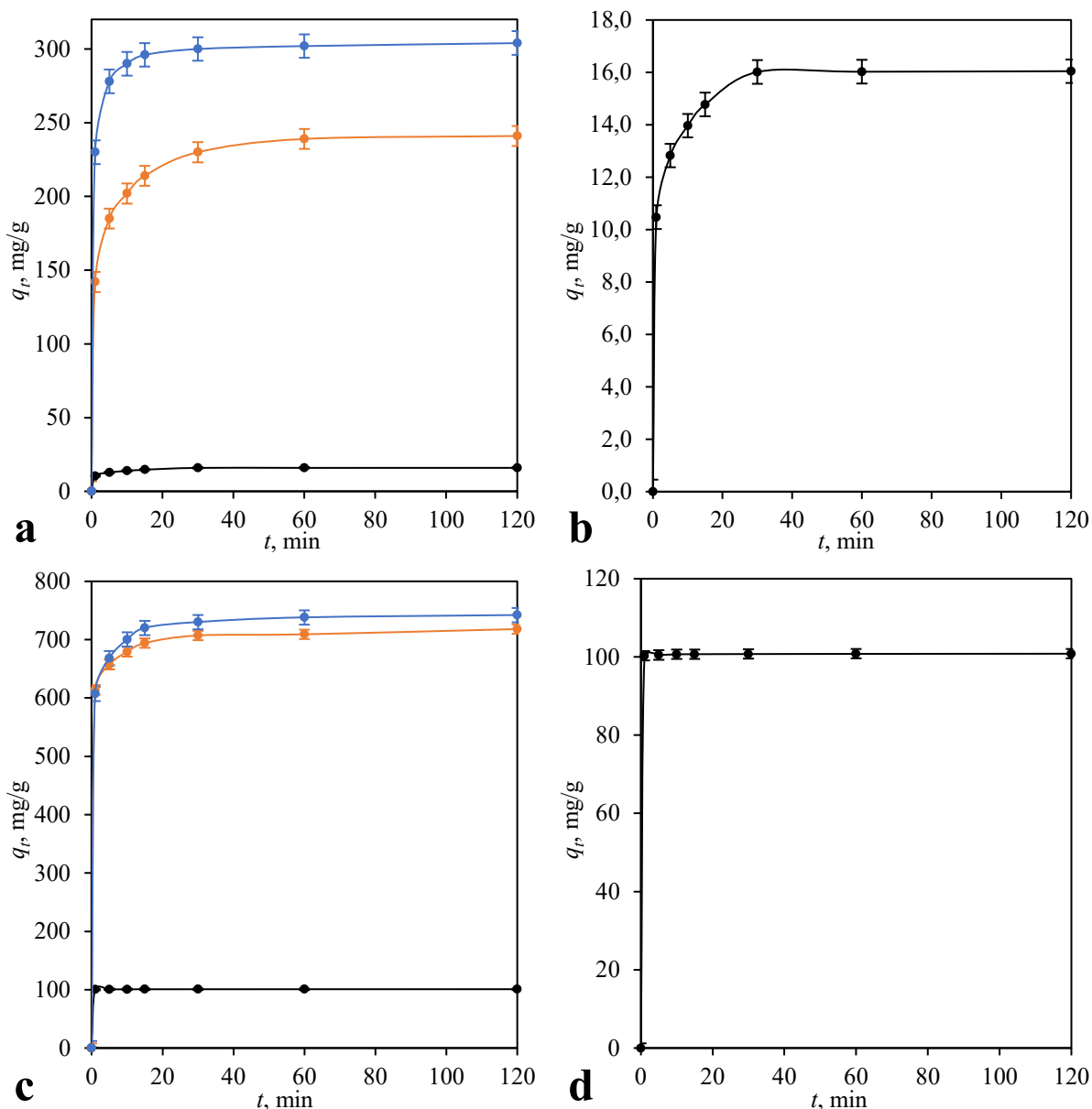
2.2.3. Adsorbcijos kinetikos tyrimas

Adsorbentų AlPO-11 ir NaA adsorbcijos kinetikos izotermos pavaizduotos 27 pav. Visų kinetikos izotermų grafikuose juoda spalva vaizduojama 1 g/L pradinės Pb^{2+} koncentracijos sistema, oranžine – 20 g/L, mėlyna – 50 g/L.

Pastebėtina, kad nepriklausomai nuo adsorbento ar tiriamos koncentracijos, visos kinetinės kreivės pilnai užlinksta jau prie 60 minučių, stačios kreivės indikuoja greitą procesą, kurį galėtų lemti abiejų tiriamų adsorbentų paviršiuje dominuojančios mikroporos. Aiškiai pasiekiamas kreivės užlinkimas leidžia teigti, kad eksperimentinės pusiausvyrosios koncentracijos gali būti patikimai naudojamos patikrinti pseudo-pirmojo ir pseudo-antrojo laipsnio modelių tinkamumą sistemoms aprašyti. Eksperimentinės q_e vertės matomos 6 lentelėje. Reikšmingai greitesnė adsorbcija vyksta ant NaA paviršiaus – pusiausvyra pasiekama per 15 minučių arba greičiau, adsorbato koncentracija paviršiuje jau po 1 minutės yra nuo 80 % iki 100 % pusiausvyrosios koncentracijos. Tuo tarpu ant AlPO-11 paviršiaus pusiausvyra pasiekama per 30 minučių, adsorbato koncentracija paviršiuje >80 % pusiausvyrosios koncentracijos pasiekia per 5 ir daugiau minučių. Tokie rezultatai koreliuoja su hipotezėmis apie adsorbentų sąveikos su Pb^{2+} jonais mechanizmus – lėtesnis pusiausvyros atsiradimas AlPO-11 paviršiuje indikuoja fizikinę adsorbciją, o staigus adsorbcijos talpos vertės pasiekimas NaA galėtų reikšti cheminę adsorbciją arba jonų mainų mechanizmą.

6 lentelė. Eksperimentinės q_e vertės skirtingose pradinėse koncentracijose

Adsorbentas	1 g/L	20 g/L	50 g/L
AlPO-11	16,04	241,0	304,0
NaA	100,84	718,0	742,0



27 pav. Adsorbcijos kinetikos izotermos: a – AlPO-11; b – AlPO-11 1 g/L pradinės koncentracijos kinetinė kreivė; c – NaA; d – NaA 1 g/L pradinės koncentracijos kinetinė kreivė

Detaliau procesas apibūdinamas adsorbcijos kinetikos izotermų modeliais. AlPO-11 adsorbcijos tiesinių ir netiesinių modelių parametrai matomi 7 lentelėje. Visi AlPO-11 kinetikos modeliavimo rezultatų grafikai pavaizduoti 3 priede.

Pirmiausia pastebima, kad IPD modelis kinetikai aprašyti yra netinkamas – reikšmingai didesnės nei 0 parametro C reikšmės rodo, kad procesas nėra ribojamas vidinės dalelių difuzijos, o žemos R^2 rodiklio vertės neleidžia patikimai naudotis apskaičiuotais modelio parametrais. Prastesnį proceso suderinamumą su pseudo-pirmojo laipsnio tiesiniu ir netiesiniu modeliais indikuoja aukštesnės χ^2 vertės ir žemesnės R^2 vertės, lyginant su likusių kinetikos modelių rodiklių dydžiais. Svarbu paminėti, kad tiesinio pseudo-pirmojo laipsnio modelio apskaičiuoti q_{el} reikšmingai skiriasi nuo eksperimentiškai gautų verčių (matoma aukštuose Δq_e); tai tik patvirtina tiesinio pseudo-pirmojo laipsnio modelio neatitikimą tirtai sistemai su AlPO-11 adsorbentu. 50 g/L pradinės Pb^{2+} koncentracijos sistemai programinė įranga „Origin 2025“ per maksimalų iteracijų kiekį nerado tinkamo modelio, todėl netiesinės izotermos parametrai nenurodyti.

7 lentelė. AlPO-11 adsorbento kinetikos izotermų modelių parametrai ir statistiniai rodikliai

Modelis	Parametras	Tiesiniai modeliai			Netiesiniai modeliai		
		1 g/L	20 g/L	50 g/L	1 g/L	20 g/L	50 g/L
Pseudo-pirmojo laipsnio	k_1, min^{-1}	0,104	0,063	0,053	1,18	1,01	–
	$q_{e1}, \text{mg/g}$	4,46	80,24	32,01	14,95	219,08	–
	Δq_e	0,72	0,67	0,90	0,068	0,091	–
	R^2	0,850	0,987	0,806	0,950	0,938	–
	χ^2	–	–	–	7,28	8,61	–
Pseudo-antrojo laipsnio	$k_2, \text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$	0,074	0,0032	0,0088	0,109	0,0057	0,010
	$q_{e2}, \text{mg/g}$	16,17	243,25	304,64	15,63	231,42	301,95
	Δq_e	0,0079	0,0093	0,0021	0,026	0,040	0,0067
	R^2	1	1	1	0,980	0,979	1
	χ^2	–	–	–	2,85	2,97	1,07
Elovičiaus	$\alpha, \text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$	7651,6	21662,6	$2,46 \cdot 10^8$	7652,3	21660,7	$2,46 \cdot 10^8$
	$\beta, \text{g/mg}$	0,799	0,046	0,068	0,799	0,046	0,068
	R^2	0,927	0,961	0,824	0,989	0,992	0,989
	χ^2	–	–	–	1,57	1,06	1,87
IPD	$k_{IPD}, \text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{-0,5})$	1,05	16,37784	17,43	–	–	–
	$C, \text{mg/g}$	8,00	111,10	174,93	–	–	–
	R^2	0,495	0,550	0,373	–	–	–

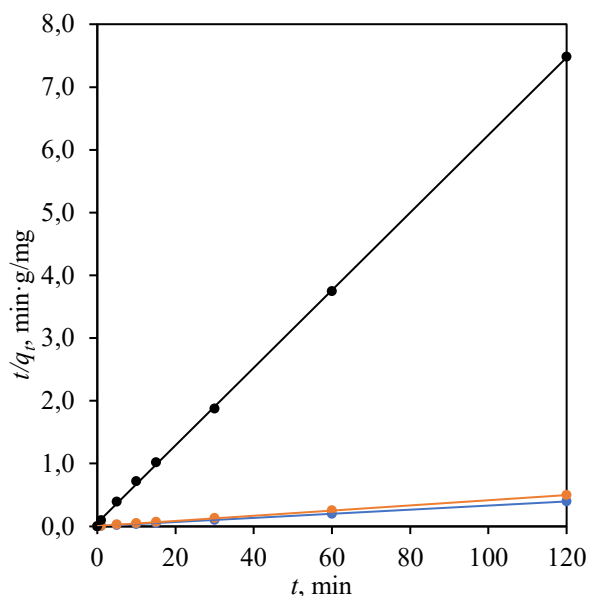
Remiantis tiek statistiniais rodikliais χ^2 ir R^2 , tiek Δq_e dydžiu, tinkamiausi kinetikos modeliai ant AlPO-11 adsorbento paviršiaus vykstančios adsorbcijos aprašymui galėtų būti pseudo-antrojo laipsnio ir Elovičiaus modeliai. Abu modeliai yra siejami su cheminės adsorbcijos mechanizmu.

Pseudo-antrojo laipsnio modelio gerą priderinimą indikuoja aukštos R^2 vertės ir žemos Δq_e reikšmės, rodančios, kad apskaičiuota pusiausvyrosi adsorbato koncentracija paviršiuje beveik sutampa su eksperimentiškai nustatyta. Priimama, kad tinkamesnė visų trijų pradinių koncentracijų sistemoms yra tiesinė pseudo-antrojo laipsnio modelio versija (**28 pav.**). Pagrindinė šios kinetikos izotermos prielaida yra ta, kad adsorbcija yra dviejų stadijų procesas ir cheminė reakcija yra greitį ribojanti stadija, todėl geras modelio atitikimas galėtų reikšti cheminę adsorbciją.

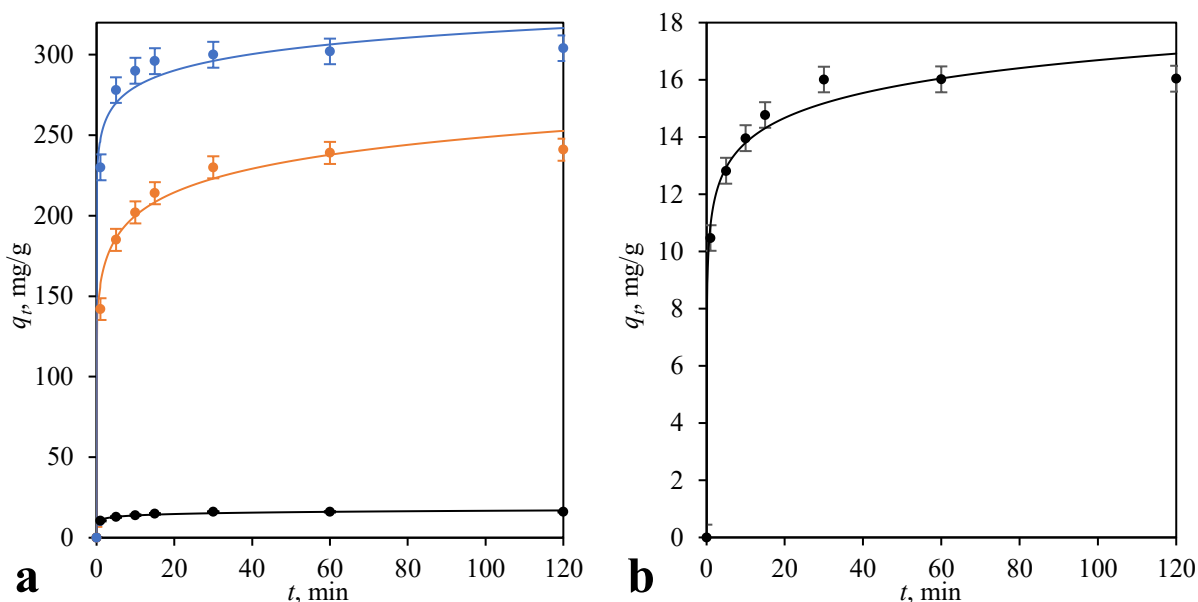
Geras Elovičiaus modelio (**29 pav.**) priderinimas grindžiamas aukštomis χ^2 ir R^2 rodiklių vertėmis, rodančiomis, kad visų trijų koncentracijų sistemos pakankamai gerai apibūdinamos šiuo modeliu. Nors gautos α ir β parametrų reikšmės artimos arba tokios pat tiek skaičiuojant tiesine, tiek netiesine Elovičiaus modelio forma, pastebėtina, kad duomenys geriau aprašomi netiesine priklausomybe. Parametrai α ir β yra siejami atitinkamai su chemine adsorbcija ir cheminės adsorbcijos aktyvacijos energija. Gautas parametrų dėsningumas, kada didėjant pradinei koncentracijai α parametro reikšmės didėja, o β mažėja, galėtų indikuoti cheminės adsorbcijos mechanizmą procese.

Aptariant adsorbcijos pusiausvyros izotermų modelių rezultatus pastebėta, kad AlPO-11 adsorbentas iš prigimties neturi krūvio ar joninius ryšius galinčių sudaryti grupių, todėl cheminės adsorbcijos mechanizmas negali būti pagrindinis šio adsorbento paviršiuje vykstančioms sąveikoms apibūdinti. Pseudo-antrojo laipsnio ir Elovičiaus modelių, kurie skirti sudėtingesniems nei vien fizikine

adsorbcija paremtiems procesams aprašyti, atitikimas gali būti paaiškintas adsorbcija mikroporose. Net ir orbitalių sudėties nekeičiantys ryšiai, kaip Van der Vaalso sąveikos, mikroporose, kada adsorbento paviršius, su kuriuo sąveikauja adsorbato jonai, yra labai didelis, todėl ryšiai yra stipresni nei esant įprastai fizikinei adsorbcijai. Tai lemia apsunkintą desorbciją ir atitinkamai kreivės pobūdį, kuris panašesnis į cheminės adsorbcijos valdomą procesą. Laikoma, kad abu minimi modeliai galėtų būti tinkami matematiškai aprašyti AlPO-11 adsorbcijos eksperimentinius duomenis, tačiau procesui ir adsorbentui negali būti tiesiogiai taikomos modelių prielaidos.



28 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 pseudo-antrąjo laipsnio adsorbcijos kinetikos izotermos modelio tiesinė forma



29 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 Elovičiaus adsorbcijos kinetikos izotermos modelio netiesinė forma: a – visų koncentracijų; d – 1 g/L pradinės koncentracijos

NaA adsorbcijos tiesinių ir netiesinių modelių parametrai matomi 8 lentelėje. Visi NaA kinetikos modeliavimo rezultatų grafikai pavaizduoti 4 priede.

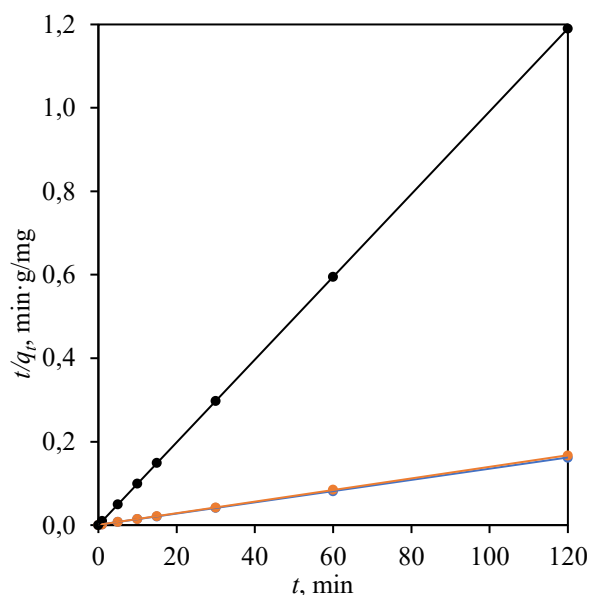
8 lentelė. NaA adsorbento kinetikos izotermų modelių parametrai ir statistiniai rodikliai

Modelis	Parametras	Tiesiniai modeliai			Netiesiniai modeliai		
		1 g/L	20 g/L	50 g/L	1 g/L	20 g/L	50 g/L
Pseudo-pirmojo laipsnio	k_l, min^{-1}	0,040	0,039	0,055	–	–	–
	$q_{el}, \text{mg/g}$	0,332	63,50	84,42	–	–	–
	Δq_e	0,997	0,916	0,886	–	–	–
	R^2	0,836	0,793	0,909	–	–	–
	χ^2	–	–	–	–	–	–
Pseudo-antrojo laipsnio	$k_2, \text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$	0,702	0,0035	0,0033	2,03	0,0090	0,0063
	$q_{e2}, \text{mg/g}$	100,84	718,80	743,85	100,76	702,92	728,82
	Δq_e	$3,87 \cdot 10^{-5}$	0,0011	0,0025	0,0008	0,021	0,018
	R^2	1	1	1	1	0,997	0,996
	χ^2	–	–	–	1,03	1,73	1,96
Elovičiaus	$\alpha, \text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$	$6,72 \cdot 10^{376}$	$3,39 \cdot 10^{13}$	$5,96 \cdot 10^{10}$	$7,46 \cdot 10^{37}$	$3,39 \cdot 10^{13}$	$5,96 \cdot 10^{10}$
	$\beta, \text{g/mg}$	8,67	0,045	0,034	0,892	0,045	0,034
	R^2	0,929	0,944	0,917	0,998	0,999	0,997
	χ^2	–	–	–	1,81	1,11	1,30
IPD	$k_{IPD}, \text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{-0,5})$	4,71	38,56	41,27	–	–	–
	$C, \text{mg/g}$	67,78	431,20	435,39	–	–	–
	R^2	0,232	0,331	0,356	–	–	–

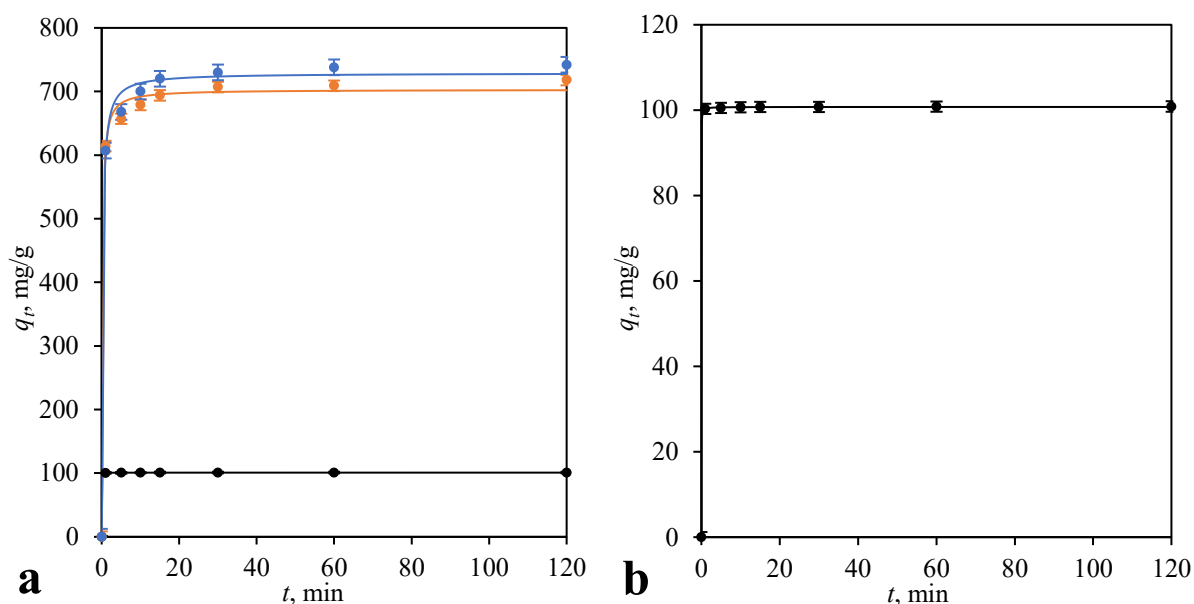
Panašiai kaip AlPO-11 adsorbentui, remiantis tomis pačiomis priežastimis, priimama, kad netinkami NaA adsorbcijos kinetikai aprašyti yra IPD ir pseudo-pirmojo laipsnio modeliai. Netiesinės pseudo-pirmojo laipsnio izotermos parametrai nenurodyti nė vienai iš pradinių Pb^{2+} koncentracijų, nes programinė įranga nerado tinkamo modelio sistemoms aprašyti.

Tinkami adsorbcijai ant ceolito NaA galėtų būti pseudo-antrojo laipsnio tiesinis (**30 pav.**) ir Elovičiaus netiesinis modeliai (**31 pav.**). Abiejų jų statistiniai rodikliai R^2 ir χ^2 atitinkamai turi labai aukštas ir artimas vienetui reikšmes, pseudo-antrojo laipsnio modeliu apskaičiuotas q_{e2} yra labai artimas nustatytoms eksperimentinėms vertėms. Tai indikuoja galimą modelių prielaidų taikymą sistemoms su NaA adsorbentu.

Kinetikos kreivėse 27 pav. pastebimas labai staigus adsorbcijos ant NaA procesas, kuris ir pusiausvyrą pasiekia labai greitai. Toks priklausomybių pobūdis yra suderinamas su pseudo-antrojo laipsnio modelio prielaida, kad proceso greitis priklauso ne nuo adsorbato koncentracijos, o nuo adsorbcijos talpos – 20 ir 50 g/L koncentracijų sistemose kreivės atrodo labai panašiai, kas indikuoja adsorbcinių centrų išnaudojimą. Tai nėra pastebima AlPO-11 adsorbento kreivėse.



30 pav. Adsorbcijos ant NaA pseudo-antrojo laipsnio adsorbcijos kinetikos izotermos modelio tiesinė forma



31 pav. Adsorbcijos ant NaA Elovičiaus adsorbcijos kinetikos izotermos modelio netiesinė forma: a – visų koncentracijų; d – 1 g/L pradinės koncentracijos

Pastebima, kad pseudo-antrojo laipsnio modeliu gautos adsorbcijos greičio konstantų k_2 reikšmės NaA sistemose nėra dėsningai didesnės nei AlPO-11 sistemose, kai kinetikos kreivėse 27 pav. adsorbcija vizualiai yra greitesnė. Tai gali būti paaiškinta tuo, kad modelio lygtyse greičio konstanta k_2 ir pusiausvirosi koncentracija adsorbento paviršiuje q_{e2} yra atvirkščiai susiję – didesnis q_{e2} dydis gali lemti mažesnę k_2 vertę. Geresnis parametras palyginimui yra pradinis adsorbcijos greitis (angl. *initial adsorption rate*) h , apskaičiuojamas sudauginant k_2 ir q_{e2} [46]. Abiejų adsorbentų h reikšmės matomos **9 lentelėje**. Lyginant jas pastebimas aiškesnis skirtumas tarp AlPO-11 ir NaA adsorbcijos greičių 1 ir 20 g/L pradinių koncentracijų sistemose. Artimos greičių vertės 50 g/L sistemose gali būti paaiškintos didele adsorbcijos proceso varos jėga, kuri nulemia panašų greitį abiejose sistemose.

9 lentelė. Adsorbentų AlPO-11 ir NaA pseudo-antrojo modelio pradinės adsorbcijos greičio h reikšmės

h, min^{-1}		1 g/L	20 g/L	50 g/L
AlPO-11	Tiesinis	1,20	0,777	2,68
	Netiesinis	1,71	1,31	3,09
NaA	Tiesinis	70,78	2,48	2,45
	Netiesinis	204,72	6,31	4,56

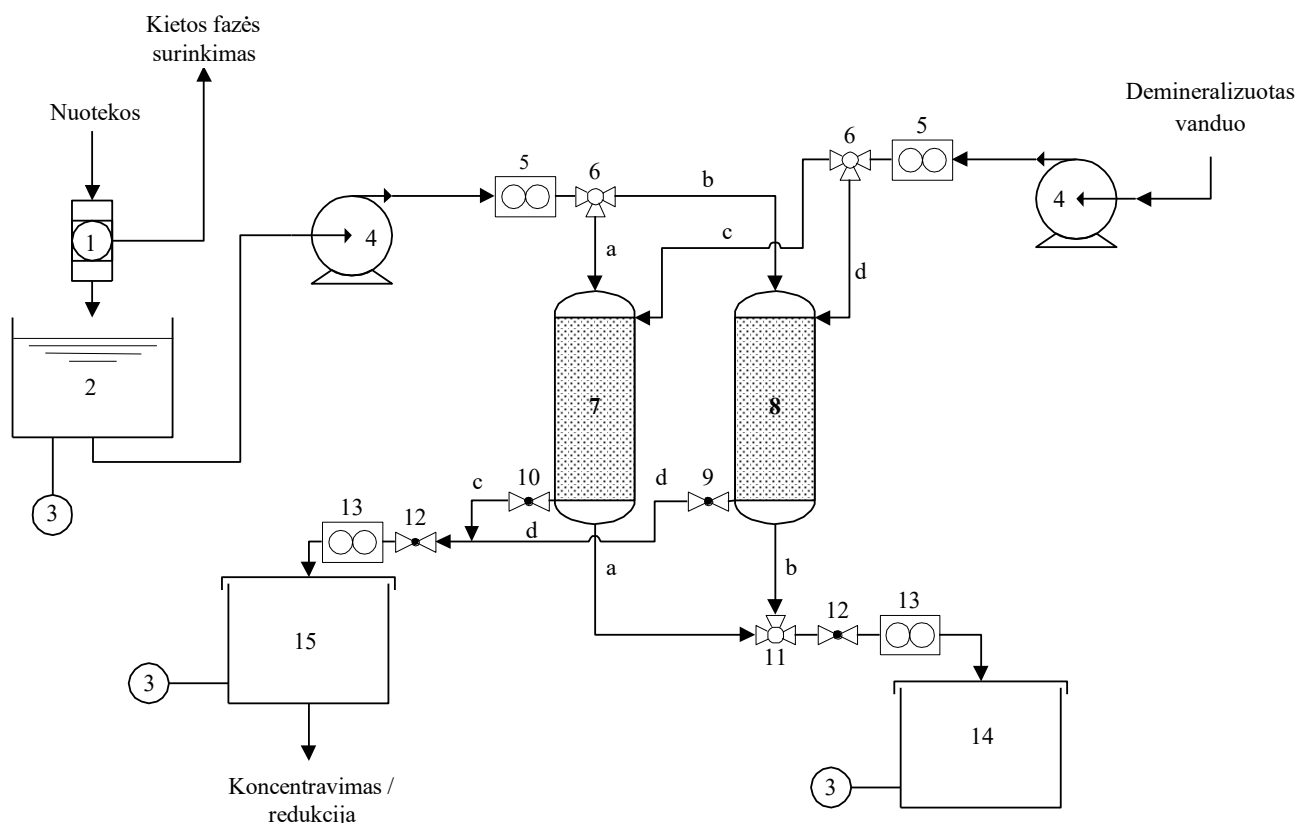
Elovičiaus adsorbcijos kinetikos modelio parametrai α ir β NaA sistemose, panašiai kaip AlPO-11, indikuoja cheminę adsorbciją – α parametro, susijusio su cheminės adsorbcijos stiprumu, vertės yra labai aukštos, o β , susijusio su aktyvacijos energija – žemos.

Ceolitas NaA, kitaip nei AlPO-11, turi galimybę sudaryti joninius ryšius su Pb^{2+} jonais, todėl cheminės adsorbcijos mechanizmas galėtų paaiškinti adsorbcijos procesą ant NaA adsorbento. Svarbu paminėti, kad cheminės adsorbcijos dažniau yra terminas reakcijoms, kada susidaro kovalentiniai ryšiai. Tačiau serijinės adsorbcijos eksperimentuose, kurie buvo taikyti šiame projekte, vieninteliai Pb^{2+} jonai gali iš NaA pakeisti Na^+ jonus, todėl kinetikos kreivių pobūdis leidžia manyti, kad vyksta negrįžtama cheminė adsorbcija. Tinkamesnis mechanizmas adsorbcijai ant NaA apibūdinti būtų jonų mainai, kurie tik šių sistemų atveju yra artimi cheminei adsorbcijai.

Lyginant adsorbentus svarbu paminėti, kad ceolitas A kaip adsorbentas sunkiųjų metalų iš vandens pašalinimui yra reikšmingai geresnis už AlPO-11. Jonų mainų mechanizmas pasižymi greita sąveika, todėl pusiausvirosios būsenos pasiekimas yra mažiau aktualus nei AlPO-11 adsorbentui, kurio darbas reikšmingai priklauso nuo adsorbato koncentracijos ir kontaktavimo laiko. AlPO-11 privalumas yra galimybė perdirbti adsorbentą tiesiog vandeniui. Ceolitui perdirbti būtų reikalingas rūgštinis arba bazinis tirpalas, kuriuose yra metalų iš adsorbento galinčių pakeisti H^+ arba OH^- jonų, taigi galimybė naudoti tiesiog vandenį plovimui gali suteikti tam tikrų technologinių privalumų. Taip pat svarbu paminėti, kad fizikine adsorbcija paremtas adsorbentas, šiuo atveju AlPO-11, turi mažiau galimybių dalyvauti negrįžtamose reakcijose, kurios mažintų adsorbento aktyvių centrų skaičių. Tai būtų labai reikšmingas argumentas renkantis adsorbentą ilgalaikėje perspektyvoje – gali būti, kad visos adsorbcijos kolonos įkrovos netektų keisti niekad, jei periodiškai užtikrinamas adsorbento valymas aukštesnėje temperatūroje.

3. Inžinerinė dalis

Pagal gautus adsorbcijos proceso rezultatus projektuojama vandens valymo sistemos dalis, skirta sunkiųjų metalų išvalymui. Technologija paremta dviem nejudančio sluoksnio adsorbcijos kolonomis, kurių viena visada yra darbiname režime, kol kita tuo metu išplaunama ir kitaip paruošiama darbui (pakeičiamas adsorbentas, atliekama reikiama techninė apžiūra ir pataisymai).



32 pav. Vandens valymo nuo sunkiųjų metalų adsorbcijos būdu technologijos schema: 1 – filtras; 2 – filtratas; 3 – bandinių paėmimo ir koncentracijų matavimo įrenginys; 4 – išcentrinis siurblys; 5, 13 – debitometras; 6, 11 – trišakė sklendė; 7 – adsorbcinė kolona 1; 8 – adsorbcinė kolona 2; 9, 10, 12 – sferinis vožtuvas; 14 – išvalyto vandens talpa; 15 – kolonų plovimo tirpalo talpa; a, b – nuotekų valymo srautai; c, d – adsorbcijos kolonų plovimo srautai

Nuotekų srautas su flokulėmis ir dumblu patenka į filtrą (1), kuriame atskiriamas nuotekų vanduo kaip sunkiųjų metalų tirpalas (2). Srautai transportuojami išcentriniais siurbliais (4) ir debitometru (5) stebimas į koloną ateinančių nuotekų vandens ir plovimo vandens debitai. Kai valymas vykdomas su adsorbcijos kolona 1 (7), trišakės sklendės (6) ir (11) sureguliuojamos taip, kad nuotekų vanduo būtų tiekiamas srautu (a), plovimo vanduo srautu (d); visiškai uždarytas vožtuvas (10) ir visiškai atidarytas (9). Kada valymas vykdomas su adsorbcijos kolona 2 (8), trišakėmis sklendėmis užtikrinama, kad nuotekų vanduo būtų tiekiamas srautu (b), plovimo vanduo srautu (c); uždarytas vožtuvas (9) ir atidarytas (10). Sferiniu vožtuvu (12) ir debitometru (13) yra reguliuojamas debitas, kuriuo pro kolonas tiekiamas nuotekų vanduo ir plovimo tirpalas, siekiant užtikrinti atitinkamai geriausią išvalymą ir geriausią plovimą. Talpose (14) ir (15) surenkami atitinkamai švaraus vandens ir plovimo tirpalo srautai. Bandinių paėmimo ir koncentracijų matavimo įrenginiai (3) yra stotelės su liepsnos spektrometru, kuriuo pamatuojama pradinė koncentracija ir tiriama valymo ir plovimo kokybė.

Remiantis moksliniais šaltiniais, kuriuose aptariama nuotekų tarša sunkiųjų metalų jonais, nustatyta, kad jonų gali būti aptinkama nuo 2,8 mg/L iki daugiau nei 4,2 mg/L koncentracijomis [47–49]. Remiantis šia informacija priimama, kad technologijoje valomos nuotekos turi 4 mg/L sunkiųjų metalų jonų.

Priimama, kad adsorbcijos kolona dirba 24 valandas iki kol pradedama plauti. „Kauno vandenys“ per parą išvalo iki 70000 m³ nuotekų, pasiekdami daugiau nei 97 % teršalų išvalymą [50]. Siekiant, kad planuojama adsorbcijos technologija dirbtų bent 50 % „Kauno vandenų“ našumu, debitas parenkamas 35000 m³/parą. Norint pasiektų panašų sunkiųjų metalų jonų išvalymą kaip „Kauno vandenų“, gaunama, kad

$$35000 \frac{\text{m}^3}{\text{para}} \cdot 1000 \frac{\text{L}}{\text{m}^3} \cdot \left(4 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 97 \% \right) = 135800000 \frac{\text{mg}}{\text{para}}$$

jonų turi būti išvaloma su viena adsorbcijos kolona. Nustatyta ALPO-11 maksimali adsorbcijos talpa yra 401,7 mg/g. Pagal tai apskaičiuojama mažiausia reikiama adsorbento masė kolonoje yra

$$\frac{135800000}{391,53} = 346844 \text{ (g)} = 346,8 \text{ (kg)}.$$

Priimama, kad būtų naudojama 350 kg įkrova vienoje kolonoje.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Chemijos pramonėje ir laboratorijoje susiduriama su įvairiais rizikos veiksniais. Galimam jų poveikiui sumažinti taikomos tam tikros darbo saugos priemonės, susipažindinama su visa reikalinga informacija, galinčia padėti į rizikos veiksnius reaguoti prevenciškai arba sumažinti sveikatai žalingą poveikį.

Šiame skyriuje nurodomos projektui atlikti skirtoje chemijos laboratorijoje taikomos saugos priemonės ir įvardinama reikiama informacija apie tyrime naudotas chemines medžiagas. Informacija būtina siekiant tinkamai medžiagas naudoti ir reaguoti į galimą žalingą jų poveikį sveikatai.

Kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės

Laboratorijoje įrengta traukos spinta laikoma kolektyvine apsaugos priemone. Visi adsorbento sintezės žingsniai atliekami tik traukos spintoje, kadangi proceso metu skiriasi gleivinę dirginančios dujos, pačios naudojamos žaliavos yra lakios (Pr_2N), aktyviai reaguoja su drėgme, susidarant žalingiems dūmams (HF) ar dulka ($\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$).

Kolektyvinės apsaugos priemonės sintezės metu nesuteikia visos reikiamos apsaugos nuo galimo cheminių medžiagų poveikio, todėl naudojamos asmeninės apsaugos priemonės – nitrilinės pirštinės, apsauginiai akiniai ir kaukė.

Visos reikiamos apsaugos priemonės suteikiamos nemokamai laboratoriją prižiūrinčio personalo.

Pavojingumo, atsargumo frazės ir įspėjamieji ženklai

Cheminėms medžiagoms, kurioms Europos Sąjungoje yra nustatyta ribinė poveikio darbo aplinkoje vertė, nurodomos pavojingumo, atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai, taip pat pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės. Visa informacija apie medžiagas gaunama iš jų saugos duomenų lapų.

10 lentelė. Cheminių medžiagų ženklavimas, pavojingumo ir atsargumo frazės

Žaliavos, cheminės medžiagos ar mišinio pavadinimas	Kategorija	Ženklavimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	Pavojingumo (H) ir atsargumo (P) frazės
Aluminio izopropoksidas $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ [51]	Degiosios kietosios medžiagos, (1 kategorija)		H228 Degi kietoji medžiaga. P210 Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos arba kitų degimo šaltinių. Nerūkyti. P240 Įžeminti ir įtvirtinti talpyklą ir priėmimo įrangą. P241 Naudoti sprogimui atsparią [elektros/ventiliacijos/apšvietimo/...] įrangą. P280 Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones. P370 + P378 Gaisro atveju: gesinimui naudoti sausą smėlį, sausą cheminę medžiagą ar alkoholiui atsparias putas.

Fosforo rūgštis H_3PO_4 , 85 % [52]	Metalų koroziją sukeliančios medžiagos (1 kategorija); Ūmus toksiškumas, Oralinis (4 kategorija); Odos ėsdinimas (1B subkategorija); Smarkus akių pažeidimas (1 kategorija)		H290 Gali ėsdinti metalus. H302 Kenksminga prarijus. H314 Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. P234 Laikyti tik originalioje pakuotėje. P270 Naudojant šį produktą, nevalgyti, negerti ir nerūkyti. P280 <...> P301 + P312 PRARIJUS: pasijutus blogai, skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/ kreiptis į gydytoją. P303 + P361 + P353 PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. P305 + P351 + P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.
Fluoro rūgštis HF, 40 % [53]	Ūmus toksiškumas, (1 ir 2 kategorija); Odos ėsdinimas, (1A subkategorija); Smarkus akių pažeidimas, (1 kategorija)		H300 + H310 + H330 Mirtina prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus. H314 <...> P260 Neįkvėpti rūko ar garų. P271 Naudoti tik lauke arba gerai vėdinamoje patalpoje. P280 <...> P303 + P361 + P353 <...> P304 + P340 + P310 ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/ kreiptis į gydytoją. P305 + P351 + P338 <...>
<i>n</i> -dipropilaminas Pr_2N [54]	Degieji skysčiai, (2 kategorija); Ūmus toksiškumas, (3 ir 4 kategorija); Odos ėsdinimas, (1A subkategorija); Smarkus akių pažeidimas, (1 kategorija); Specifinis toksiškumas konkrečiam organui - vienkartinis poveikis, (3 kategorija), Kvėpavimo sistema		H225 Labai degūs skystis ir garai. H302 <...> H311 + H331 Toksiška susilietus su oda arba įkvėpus. H314 <...> H335 Gali dirginti kvėpavimo takus. P210 <...> P280 <...> P301 + P312 <...> P303 + P361 + P353 <...> P304 + P340 + P310 <...> P305 + P351 + P338 <...>
1-etil-3-metilimidazolio bromidas EMIMBr [55]	Odos dirginimas, (2 kategorija); Akių dirginimas, (2 kategorija)		H315 Dirgina odą. H319 Sukelia smarkų akių dirginimą. P264 Po naudojimo kruopščiai nuplauti odą. P280 <...> P302 + P352 PATEKUS ANT ODOS: plauti dideliu vandens kiekiu. P305 + P351 + P338 <...> P332 + P313 Jeigu sudirginama oda: kreiptis į gydytoją. P337 + P313 Jei akių dirginimas nepraeina: kreiptis į gydytoją.

Švino nitratas $Pb(NO_3)_2$ [56]	Ūmus toksiškumas (prarijus ir įkvėpus), (4 kategorija); Toksinis poveikis reprodukcijai (1A kategorija); Specifinis toksiškumas konkrečiam organui po kartotinio poveikio (1 kategorija) Pavojinga vandens aplinkai - lėtinis ir ūminis pavojus (1 kategorija)		H302 + H332 Kenksminga prarijus arba įkvėpus. H360Df Gali pakenkti negimusiam kūdikiui. Įtariama, kad gali pakenkti vaisingumui. H372 Kenkia organams (kraujas, centrinė nervų sistema, imuninė sistema, inkstas), jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai H410 Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus. P273 Saugoti, kad nepatektų į aplinką. P280 <...> P301+P312 <...> P304+P340 ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusįjį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. P308+P313 Esant sąlyčiui arba jeigu numanomas sąlytis: kreiptis į gydytoją. P405 Laikyti užrakintą.
-------------------------------------	--	---	--

11 lentelė. Pirmosios pagalbos priemonės esant poveikiui nuo tyrime naudotų cheminių medžiagų

Medžiagos pavadinimas	Bendrosios pastabos	Įkvėpus	Patekus ant odos:	Patekus į akis:	Prarijus:
Aluminio izopropoksidas $Al(Oi-Pr)_3$ [51]	Lankantis pas gydytoją, parodyti saugos duomenų lapą.	išveskite į gryną orą.	nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle.	nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Išimti kontaktinius lęšius.	duokite nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines). Jei jaučiatės blogai, kreipkitės į gydytoją.
Fosforo rūgštis H_3PO_4 , 85 % [52]	Pirmąją pagalbą teikiantis asmuo privalo pats save apsaugoti. Lankantis pas gydytoją, parodyti saugos duomenų lapą.	išveskite į gryną orą. Iškviaskite gydytoją.	nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Nedelsiant iškviesti gydytoją	nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Iš karto iškviaskite oftalmologą. Išimti kontaktinius lęšius	duokite nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines), nesukelkite vėmimo (pradūrimo pavojus). Nedelsiant iškviesti gydytoją. Nebandykite neutralizuoti.

Fluoro rūgštis HF, 40 % [53]	Iš karto būtina imtis atsakomųjų priemonių. Pirmąją pagalbą teikiantis asmuo privalo pats save apsaugoti. Lankantis pas gydytoją, parodyti saugos duomenų lapą.	išveskite į gryną orą. Iš karto iškvieskite gydytoją. Kvėpavimo takai turi būti švarūs. Jei sustoja kvėpavimas: iš karto taikykite dirbtines pagalbines kvėpavimo priemones, jei reikia – ir deguonį.	skalaukite dideliu kiekiu vandens bent 10 minučių. Iš karto nusivilkite užterštus drabužius. Užtepkite kalcio gliukonato gelio ir įmasažuokite į odą, kol skausmas atslūgs. Tęskite gydymą geliu dar 15 minučių po to, kai skausmas atslūgsta. Jei kalcio gliukonato gelio neturite, uždėkite kelis tvarščius, kruopščiai sumirkytus % kalcio gliukona to tirpale. Privaloma kuo greičiau kreiptis į gydytoją!	nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Iš karto kreipkitės į gydytoją. Išimti kontaktinius lęšius.	iš karto duokite išgerti didelį kiekį vandens, įdėkite kalcio (kaip kalcio gliukonato ar kalcio laktato). Dėmesio: vėmimo atveju kyla pradūrimo pavojus. Duokite daugiau kalcio gliukonato tirpalo. Iš karto kreipkitės į gydytoją. Užtikrinkite, kad nukentėjęs asmuo liktų ramus, saugokite jį nuo šilumos praradimo.
<i>n</i> -dipropilaminas Pr ₂ N [54]	Pirmąją pagalbą teikiantis asmuo privalo pats save apsaugoti. Lankantis pas gydytoją, parodyti saugos duomenų lapą.	išveskite į gryną orą. Iš karto iškvieskite gydytoją. Jei sustoja kvėpavimas: iš karto taikykite dirbtines pagalbines kvėpavimo priemones, jei reikia – ir deguonį.	nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Nedelsiant iškviešti gydytoją.	nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Iš karto iškvieskite oftalmologą. Išimti kontaktinius lęšius.	duokite nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines), nesukelkite vėmimo (pradūrimo pavojus). Nedelsiant iškviešti gydytoją. Nebandykite neutralizuoti.
1-etil-3-metilimidazolio bromidas EMIMBr [55]	Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, parodyti saugos duomenų lapą.	jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.	nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją.	kruopščiai, mažiausiai 15 minučių plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją.	asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.
Švino nitratas Pb(NO ₃) ₂ [56]	Nusivilkinti užterštus drabužius.	Įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/į gydytoją.	odą nuplauti vandeniu/čiurkšle.	atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/į gydytoją.	praskalauti burną vandeniu (jei nukentėjusysis turi sąmonę). Nelaimingo atsitikimo atveju arba pasijutus blogai, nedelsiant kreiptis į gydytoją (jeigu įmanoma, parodyti šią etiketę).

12 lentelė. Gaisro gesinimo priemonės esant gaisrui tyrimo atlikom vietoje

Medžiagos pavadinimas	Tinkamos gesinimo priemonės	Netinkamos gesinimo priemonės	Specialūs medžiagos keliami pavojai	Pavojingi degimo produktai	Patarimai gaisrininkams
Aluminio izopropoksidas $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ [51]	Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį.	Šiai medžiagai gesinimo priemonių apribojimų nėra.	Degioji. Galimas kenksmingų degių dujų ar garų susidarymas gaisro atveju.	Anglies oksidai, aliuminio oksidas.	Gaisro atveju naudoti autonominius kvėpavimo aparatus. Saugoti paviršinius vandenį ir gruntinio vandens sistemą nuo taršos gaisro gesinimo vandeniu.
Fosforo rūgštis H_3PO_4 , 85 % [52]	Naudoti vietinėmis sąlygomis ir supančiai aplinkai tinkamas gaisro gesinimo priemonės.	Šiai medžiagai gesinimo priemonių apribojimų nėra.	Nedegioji. Dėl aplinkinės liepsnos gali išsiskirti kenksmingi garai.	Fosforo oksidai, fosfidai.	Pavojaus zonoje būkite tik su autonominiu kvėpavimo aparatu. Venkite kontakto, naudokite specialius apsauginius drabužius. Dujas/garus/rūkus nuslopinti išpurslinta vandens čiurkšle. Saugoti paviršinius vandenį ir gruntinio vandens sistemą nuo taršos gaisro gesinimo vandeniu.
Fluoro rūgštis HF , 40 % [53]	Naudoti vietinėmis sąlygomis ir supančiai aplinkai tinkamas gaisro gesinimo priemonės.	Šiai medžiagai gesinimo priemonių apribojimų nėra.	Nedegioji. Dėl aplinkinės liepsnos gali išsiskirti kenksmingi garai.	Vandenilio fluoridas.	Pavojaus zonoje būkite tik su autonominiu kvėpavimo aparatu. Venkite kontakto, naudokite specialius apsauginius drabužius. Dujas/garus/rūkus nuslopinti išpurslinta vandens čiurkšle. Saugoti paviršinius vandenį ir gruntinio vandens sistemą nuo taršos gaisro gesinimo vandeniu.
<i>n</i> -dipropilaminas Pr_2N [54]	Anglies dioksidas (CO_2), putos, sausi milteliai.	Šiai medžiagai gesinimo priemonių apribojimų nėra.	Degioji. Galimas kenksmingų degių dujų ar garų susidarymas gaisro atveju. Garai yra sunkesni už orą ir gali pasklisti palei grindis. Sudaro sprogus mišinius su oru aplinkos temperatūroje.	Anglies oksidai, azoto oksidai (NO_x).	Pavojaus zonoje būkite tik su autonominiu kvėpavimo aparatu. Venkite kontakto, naudokite specialius apsauginius drabužius. Perkelti talpą iš pavojaus zonoje ir atvėsinti vandeniu. Dujas/garus/rūkus nuslopinti išpurslinta vandens čiurkšle. Saugoti paviršinius vandenį ir gruntinio vandens sistemą nuo taršos gaisro gesinimo vandeniu.
1-etil-3-metilimidazolio bromidas EMIMBr [55]	Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį.	Šiai medžiagai gesinimo priemonių apribojimų nėra.	Nedegioji.	Anglies oksidai, azoto oksidai (NO_x), vandenilio bromido dujos.	Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.

Švino nitratas $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [56]	Naudoti vietinėmis sąlygomis ir supančiai aplinkai tinkamas gaisro gesinimo priemonės.	Vandens srovė.	Nedegioji. Galimas kenksmingų degių dujų ar garų susidarymas gaisro atveju.	Azoto oksidai (NO_x).	Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus. Gaisro arba sprogimo atveju neįkvėpti dūmų. Saugoti paviršinius vandenį ir gruntinio vandens sistemą nuo taršos gaisro gesinimo vandeniu.
---	--	----------------	---	----------------------------------	---

Išvados

1. Atlikta AlPO-11 ceotipo sintezė naudojantis mikrobangų hidroterminiu ir jonoterminiu būdais. Nustatyta, kad abiem būdais gaunamas grynas tikslinės kristalinės struktūros produktas. Optimalia sinteze didesniai kiekiui adsorbento gauti laikoma mikrobangų hidroterminė, kadangi jonoterminei reikalinga santykinai didelė masė brangios joninio skysčio terpės.
2. Atlikus AlPO-11 ir NaA adsorbcijos su Pb^{2+} vandeniniais tirpalais tyrimą, nustatyta, kad adsorbcijos pobūdis su abiem adsorbentais yra artimas I tipo izotermai, indikuojančiai mikroporinę adsorbciją. Naudojami Lengmiūro, Freundlichio, Temkino, Dubinino-Raduškevičiaus ir Toto modeliai adsorbcijos pusiausvyrai ir pseudo-pirmojo laipsnio, pseudo-antrojo laipsnio, Eloviciaus ir vidinės dalelių difuzijos modeliai adsorbcijos kinetikai tirti. Apskaičiavus parametrus, nustatyta, kad tinkamiausias modelis AlPO-11 adsorbcijos pusiausvyrai apibūdinti yra Toto: pusiausvyrosi adsorbcijos talpa $q_{mTo} = 391,53$ mg/g; adsorbcijos pusiausvyros konstanta $K_{To} = 4,31 \cdot 10^{-5}$ (mg/L)^{1,36}; heterogeniškumo rodiklis $t = 1,36$. Tinkamiausias modelis AlPO-11 adsorbcijos pusiausvyrai apibūdinti yra netiesinis Lengmiūro: $q_{mL} = 736,33$ mg/g, pusiausvyros konstanta $K_L = 2,5 \cdot 10^{-3}$ L/mg; R_L varijuoja intervale [0,008; 0,286]. Tinkamiausi kinetikos modeliai abiem adsorbentams laikomi tiesinis pseudo-antrojo laipsnio ir netiesinis Eloviciaus. AlPO-11 vidutinės parametrų vertės: $k_2 = 0,029$ g/(mg·min); $\alpha = 8,2 \cdot 10^7$ mg/(g·min), $\beta = 0,304$ g/mg. NaA vidutinės parametrų vertės: $k_2 = 0,236$ g/(mg·min); $\alpha = 2,49 \cdot 10^{37}$ mg/(g·min), $\beta = 0,324$ g/mg.
3. Remiantis eksperimentiniais ir modeliavimo duomenimis, nustatyta, kad adsorbento AlPO-11 paviršiuje sąveikas daugiausia lemia fizikinės adsorbcijos mechanizmas, o adsorbento NaA – jonų mainų mechanizmas. Mechanizmais aiškinamos medžiagų adsorbcinės savybės – AlPO-11 pusiausvyrą pasiekia tik aukštesnėse koncentracijose ir per ilgesnį laiką, o su NaA Pb^{2+} jonai sureaguoja mažiausiose koncentracijose per pirmąsias adsorbcijos proceso minutes.
4. Remiantis adsorbentų paviršiuje dominuojančiais mechanizmais, laikoma, kad dėl mažos negrįžtamų reakcijų tikimybės ir galimybės adsorbcijos koloną plauti vandeniu tinkamesnis adsorbentas nuotekų valymo nuo sunkiųjų metalų jonų technologijoje yra AlPO-11. Pirminiais skaičiavimais nustatyta, kad kolona, su 350 kg įkrova AlPO-11 adsorbento galėtų pasiekti 50 % „Kauno vandenų“ nuotekų valymo paros našumo.

Literatūros sąrašas

1. KUMAR, Amit, KUMAR, Vinod, PANDITA, Shevita, SINGH, Sumit, BHARDWAJ et al. A global meta-analysis of toxic metals in continental surface water bodies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [interaktyvus]. 2023, 11(3), p. 109964 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1016/J.JECE.2023.109964. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com.ezproxy.ktu.edu/science/article/pii/S2213343723007030>
2. KUMAR, Vinod, PARIHAR, Ripu Daman, SHARMA, Anket, BAKSHI, Palak, SINGH SIDHU, Gagan Preet et al. Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. *Chemosphere* [interaktyvus]. 2019, 236, p. 124364 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.124364. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com.ezproxy.ktu.edu/science/article/pii/S0045653519315851>
3. MITRA, Saikat, CHAKRABORTY, Arka Jyoti, TAREQ, Abu Montakim, EMRAN, Talha Bin, NAINU, Firzan et al. Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal of King Saud University - Science* [interaktyvus]. 2022, 34(3), p. 101865 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1016/J.JKSUS.2022.101865. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364722000465>
4. Pasaulio sveikatos organizacija. *Guidelines for drinking-water quality*. Interaktyvus. Pasaulio sveikatos organizacija, Ženeva. 2022. 563 [žiūrėta 2025-05-27]. Prieiga per internetą: https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=x3RyEAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR3&dq=WHO,+Guidelines+for+Drinking-water+Quality,+fourth+ed.+incorporating+the+first+addendum.+Geneva,+2017.&ots=73TiqrQUf8&sig=W228GH0tLD21C0zqhaVsVG659jE&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
5. QASEM, Naef A.A., MOHAMMED, Ramy H. and LAWAL, Dahiru U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *npj Clean Water* [interaktyvus]. 2021, 4(1), p. 1–15 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1038/S41545-021-00127-0;SUBJMETA=166,169,172,639,704,896,898;KWRD=CHEMICAL+ENGINEERING,POLLUTION+REMEDIATION. Prieiga per internetą: <https://www.nature.com/articles/s41545-021-00127-0>
6. ZHOU, Liang, LI, Hongjian and HAN, Runlin. Synthesis of self-assembled hierarchical AlPO-34 microspheres by using an ionic liquid and its application in heavy metal removal. *Royal Society Open Science* [interaktyvus]. 2021, 8(4) [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1098/RSOS.201322. Prieiga per internetą: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsos.201322>
7. HARTMANN, Martin and ELANGOVA, S. P. Catalysis with Microporous Aluminophosphates and Silicoaluminophosphates Containing Transition Metals. *Advances in Nanoporous Materials*. 2010, 1(1), p. 237–312. DOI: 10.1016/S1878-7959(09)00104-2.
8. TRAN, Richard, XU, Zihan, RADHAKRISHNAN, Balachandran, WINSTON, Donald, SUN, Wenhao et al. Surface energies of elemental crystals. *Scientific Data 2016 3:1* [interaktyvus]. 2016, 3(1), p. 1–13 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1038/sdata.2016.80. Prieiga per internetą: <https://www.nature.com/articles/sdata201680>
9. NADERI, Majid. Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). *Progress in Filtration and Separation* [interaktyvus]. 2015. p. 585–608 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com.ezproxy.ktu.edu/science/article/pii/B9780123847461000148>
10. THOMMES, Matthias, KANEKO, Katsumi, NEIMARK, Alexander V., OLIVIER, James P., RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* [interaktyvus]. 2015, 87(9–10), p. 1051–1069 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI:

- 10.1515/PAC-2014-1117/ASSET/GRAPHIC/J_PAC-2014-1117_FIG_010.JPG. Prieiga per internetą: <https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html>
11. ROUQUEROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIDGE, C. W., EVERETT, D. H., HAYNES, J. M., PERNICONE et al. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 1994, 66(8), p. 1739–1758. DOI: 10.1351/PAC199466081739/PDF.
 12. PATEL, Himanshu. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science* [interaktyvus]. 2019, 9(3), p. 1–17 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1007/S13201-019-0927-7/METRICS. Prieiga per internetą: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13201-019-0927-7>
 13. RAY, Suprakas Sinha, GUSAIN, Rashi and KUMAR, Neeraj. Adsorption in the context of water purification. *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification* [interaktyvus]. 2020. p. 67–100 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1016/B978-0-12-821959-1.00004-0. Prieiga per internetą: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.ktu.edu/science/article/pii/B9780128219591000040>
 14. GÖKIRMAK SÖĞÜT, Eda and GÜLCAN, Mehmet. Adsorption: basics, properties, and classification. *Adsorption through Advanced Nanoscale Materials: Applications in Environmental Remediation* [interaktyvus]. 2023. p. 3–21 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1016/B978-0-443-18456-7.00001-8. Prieiga per internetą: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.ktu.edu/science/article/pii/B9780443184567000018>
 15. AL-GHOUTI, Mohammad A. and DA'ANA, Dana A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. 2020, 393, p. 122383 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.122383. Prieiga per internetą: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.ktu.edu/science/article/pii/S030438942030371X>
 16. RAY, Suprakas Sinha, GUSAIN, Rashi and KUMAR, Neeraj. Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics. *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification* [interaktyvus]. 2020. p. 101–118 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1016/B978-0-12-821959-1.00005-2. Prieiga per internetą: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.ktu.edu/science/article/pii/B9780128219591000052>
 17. EBADI, Amanollah, SOLTAN MOHAMMADZADEH, Jafar S. and KHUDIEV, Anvar. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption* [interaktyvus]. 2009, 15(1), p. 65–73 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1007/S10450-009-9151-3/METRICS. Prieiga per internetą: <https://link-springer-com.ezproxy.ktu.edu/article/10.1007/s10450-009-9151-3>
 18. LAPHAM, Darren P. and LAPHAM, Julie L. Gas adsorption on commercial magnesium stearate: Effects of degassing conditions on nitrogen BET surface area and isotherm characteristics. *International Journal of Pharmaceutics* [interaktyvus]. 2017, 530(1–2), p. 364–376 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1016/J.IJPHARM.2017.08.003. Prieiga per internetą: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.ktu.edu/science/article/pii/S0378517317307111?via%3Dihub>
 19. SINGH, Ashok K. Nanoparticle Ecotoxicology. *Engineered Nanoparticles*. 2016. p. 343–450. DOI: 10.1016/B978-0-12-801406-6.00008-X.
 20. RAGHAV, Sapna and KUMAR, Dinesh. Adsorption Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies of Fluoride Adsorbed by Tetrametallic Oxide Adsorbent. *Journal of Chemical and Engineering Data* [interaktyvus]. 2018, 63(5), p. 1682–1697 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1021/ACS.JCED.8B00024/SUPPL_FILE/IE8B00024_SI_001.PDF. Prieiga per internetą: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jced.8b00024>
 21. MURPHY, Orla P., VASHISHTHA, Mayank, PALANISAMY, Parimaladevi and KUMAR, K. Vasanth. A Review on the Adsorption Isotherms and Design Calculations for the Optimization of Adsorbent Mass and Contact Time. *ACS Omega* [interaktyvus]. 2023, 8(20),

- p. 17407–17430 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1021/ACSOMEGA.2C08155/SUPPL_FILE/AO2C08155_SI_003.XLSX. Prieiga per internetą: /doi/pdf/10.1021/acsomega.2c08155
22. SAHOO, Tapas Ranjan and PRELOT, Benedicte. Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*. 2020. p. 161–222. DOI: 10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4.
 23. LEE, Terri Zhuan Ean, ZHANG, Jianghong, FENG, Yichen, LIN, Xin and ZHOU, Jinqin. Adsorption of Cd (II) Ions by Coconut Copra: Isotherm and Regeneration Studies. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* [interaktyvus]. 2021, 657(1), p. 012026 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1088/1755-1315/657/1/012026. Prieiga per internetą: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/657/1/012026>
 24. CHU, Khim Hoong. Revisiting the Temkin Isotherm: Dimensional Inconsistency and Approximate Forms. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [interaktyvus]. 2021, 60(35), p. 13140–13147 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1021/ACS.IECR.1C01788/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IE1C01788_0007.GIF. Prieiga per internetą: /doi/pdf/10.1021/acs.iecr.1c01788
 25. CHUNG, Chin Chun, CHEN, Hua Wei, HAN, Jin Lin and WU, Hung Ta. Discussions on the Adsorption Behaviors Affected by the Differences Between Graphene Oxide and Graphene Grafted by Chitosan. *Polysaccharides* [interaktyvus]. 2025, 6(1), p. 3 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.3390/POLYSACCHARIDES6010003. Prieiga per internetą: <https://www.mdpi.com/2673-4176/6/1/3/htm>
 26. AL-JUBOURI, Sama M., AL-BATTY, Sirhan I., RAMSDEN, Rachel, TAY, Julian and HOLMES, Stuart M. Elucidation of the removal of trivalent and divalent heavy metal ions from aqueous solutions using hybrid-porous composite ion-exchangers by nonlinear regression. *Desalination and Water Treatment* [interaktyvus]. 2021, 236, p. 171–181 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.5004/DWT.2021.27707. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com.ezproxy.ktu.edu/science/article/pii/S1944398624069601?via%3Dihub>
 27. KUMAR, K. Vasanth, MONTEIRO DE CASTRO, M., MARTINEZ-ESCANDELL, M., MOLINA-SABIO, M. and RODRIGUEZ-REINOSO, F. A site energy distribution function from Toth isotherm for adsorption of gases on heterogeneous surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* [interaktyvus]. 2011, 13(13), p. 5753–5759 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1039/C0CP00902D. Prieiga per internetą: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2011/cp/c0cp00902d>
 28. LARGITTE, L. and PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design* [interaktyvus]. 2016, 109, p. 495–504 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1016/J.CHERD.2016.02.006. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876216000691>
 29. KAJJUMBA, George William, EMIK, Serkan, ÖNGEN, Atakan, AYDIN, H. Kurtulus Özcanand Serdar, KAJJUMBA, George William et al. Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. *Advanced Sorption Process Applications* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.5772/INTECHOPEN.80495. Prieiga per internetą: <https://www.intechopen.com/chapters/63161>
 30. RAVI and PANDEY, Lalit M. Enhanced adsorption capacity of designed bentonite and alginate beads for the effective removal of methylene blue. *Applied Clay Science* [interaktyvus]. 2019, 169, p. 102–111 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1016/J.CLAY.2018.12.019. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131718305210?via%3Dihub>
 31. LU, Siyang, ZHU, Jing, TAN, Zhicheng, SHI, Xinzhe, WU, Wei et al. Terahertz-Intra-Particle Diffusion Model for Adsorption of Ethanol in Graphene-Based Materials. *IEEE Transactions*

- on Terahertz Science and Technology. 2024. DOI: 10.1109/TTHZ.2024.3514299.
32. WILSON, Stephen T., LOK, Brent M., MESSINA, Celeste A., CANNAN, Thomas R. and FLANIGEN, Edith M. Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids. *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 1982, 104(4), p. 1146–1147 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1021/JA00368A062/ASSET/JA00368A062.FP.PNG_V03. Prieiga per internetą: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00368a062>
 33. ORAZBAYEV, Batyr, KOZHAKHMETOVA, Dinara, WÓJTOWICZ, Ryszard and KRAWCZYK, Janusz. Modeling of a Catalytic Cracking in the Gasoline Production Installation with a Fuzzy Environment. *Energies* 2020, Vol. 13, Page 4736 [interaktyvus]. 11 September 2020, 13(18), p. 4736 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.3390/EN13184736. Prieiga per internetą: <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/18/4736/htm>
 34. KLEPOV, Vladislav V., JUILLERAT, Christian A., ALEKSEEV, Evgeny V. and ZUR LOYE, Hans Conrad. Overstepping Löwenstein's Rule - A Route to Unique Aluminophosphate Frameworks with Three-Dimensional Salt-Inclusion and Ion-Exchange Properties. *Inorganic Chemistry* [interaktyvus]. 7 January 2019, 58(1), p. 724–736 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1021/ACS.INORGCHEM.8B02906/SUPPL_FILE/IC8B02906_SI_001.PDF. Prieiga per internetą: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.inorgchem.8b02906>
 35. Database of Zeolite Structures. Interaktyvus. Prieiga per internetą: <http://www.iza-structure.org/databases/> [žiūrėta 2025-05-27].
 36. SANKAR, Gopinathan and SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, Manuel. Metal-Substituted Microporous Aluminophosphates. *Structure and Bonding* [interaktyvus]. 2018, 177), p. 251–303 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1007/430_2018_25. Prieiga per internetą: https://link.springer.com/chapter/10.1007/430_2018_25
 37. FANG, Yutang, LI, Xueqing, LIANG, Xianghui, WANG, Shuangfeng, GAO, Xuenong et al. Characterization and fluorine-free microwave hydrothermal synthesis of AlPO₄-5 molecular sieves as adsorbents. *Journal of Porous Materials* [interaktyvus]. 1 April 2017, 24(2), p. 315–325 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1007/S10934-016-0265-1/TABLES/4. Prieiga per internetą: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10934-016-0265-1>
 38. XIN, Liang, SUN, Huai, XU, Ruren and YAN, Wenfu. Origin of the structure-directing effect resulting in identical topological open-framework materials. *Scientific Reports* 2015 5:1 [interaktyvus]. 8 October 2015, 5(1), p. 1–10 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1038/srep14940. Prieiga per internetą: <https://www.nature.com/articles/srep14940>
 39. MORRIS, Russell E. Ionothermal synthesis—ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials. *Chemical Communications* [interaktyvus]. 22 May 2009. No. 21), p. 2990–2998 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1039/B902611H. Prieiga per internetą: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2009/cc/b902611h>
 40. ZHAO, Zhenchao, ZHANG, Weiping, XU, Renshun, HAN, Xiuwen, TIAN, Zhijian et al. Ionothermal synthesis process for aluminophosphate molecular sieves in the mixed water/ionic liquid system. *Dalton Transactions* [interaktyvus]. 22 December 2011, 41(3), p. 990–994 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1039/C1DT11315A. Prieiga per internetą: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/dt/c1dt11315a>
 41. WHEATLEY, Paul S., ALLAN, Phoebe K., TEAT, Simon J., ASHBROOK, Sharon E. and MORRIS, Russell E. Task specific ionic liquids for the ionothermal synthesis of siliceous zeolites. *Chemical Science* [interaktyvus]. 2010, 1(4), p. 483–487 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1039/C0SC00178C. Prieiga per internetą: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2010/sc/c0sc00178c>
 42. SHI, Yawei, LIU, Guozhu, WANG, Li and ZHANG, Xiangwen. Ionothermal synthesis of phase pure AlPO₄-5 using a series of tri-substituted imidazolium bromides. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014, 193, p. 1–6. DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2014.03.009.

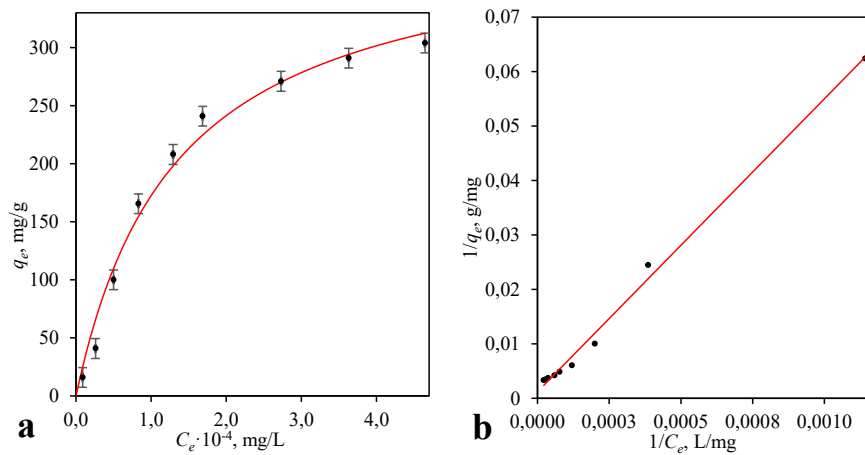
43. ZHU, Guangshan, QIU, Shilun, GAO, Feifei, WU, Gang, WANG, Runwei et al. Synthesis of aluminophosphate molecular sieve AlPO₄-11 nanocrystals. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2001, 50(2–3), p. 129–135. DOI: 10.1016/S1387-1811(01)00431-0.
44. DECUYPER, Milan, STOCKHOFF, Mariele, VANDENBERGHE, Stefaan, and YING, Xue. An Overview of Overfitting and its Solutions. *Journal of Physics: Conference Series* [interaktyvus]. 2019, 1168(2), p. 022022 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1088/1742-6596/1168/2/022022. Prieiga per internetą: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1168/2/022022>
45. ARAUJO, A. S., FERNANDES, V. J., SILVA, A. O. S. and DINIZ, J. G. Evaluation of the Alpo-11 Crystallinity by Thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1999 56:1 [interaktyvus]. 1999, 56(1), p. 151–157 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1023/A:1010112215440. Prieiga per internetą: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1010112215440>
46. SHAH, Bhavna A., SHAH, Ajay V. and JADAV, Piyush Y. Extractive efficacy of microwave synthesized zeolitic material for acephate: Equilibrium and kinetics. *Journal of the Serbian Chemical Society* [interaktyvus]. 2013, 78(7), p. 1055–1077 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.2298/JSC120530146S. Prieiga per internetą: <https://doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0352-51391200146S>
47. CHOUDHURY, Tasrina Rabia, MONIRUZZAMAN, Md, ANONNA, Tasnim Abdary, ASAD, Hafiz Al, SAMANTA, Palas and ISLAM, Farhana. Evaluation of heavy metal contamination in soil, water, and fish in an industrial zone in Bangladesh: Ecological and potential health risk. *Regional Studies in Marine Science* [interaktyvus]. 2025, 86, p. 104162 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1016/J.RSMA.2025.104162. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.ktu.edu/science/article/pii/S2352485525001537>
48. KARIM, Bushra Ahmed, MAHMOOD, Gauhar, HASIJA, Mukesh, MEENA, Babita and SHEIKH, Salim. Assessment of heavy metal contamination in groundwater and its implications for dental and public health. *Chemosphere* [interaktyvus]. 2024, 367, p. 143609 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2024.143609. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.ktu.edu/science/article/pii/S0045653524025098>
49. PREONTY, Nur E.Jannat, HASSAN, Md Nahid, REZA, A. H.M.Selim, RASEL, Md Ishtiaq Ahmed, MAHIM, Md Mahibi Alom et al. Pollution and health risk assessment of heavy metals in surface water of the industrial region in Gazipur, Bangladesh. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology* [interaktyvus]. 2025, 7, p. 527–538 [žiūrėta 2025-05-27]. DOI: 10.1016/J.ENCECO.2025.02.014. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.ktu.edu/science/article/pii/S2590182625000232>
50. Kauno vandenys. Interaktyvus. Prieiga per internetą: <https://www.kaunovandenys.lt/> [žiūrėta 2025-05-27]
51. SAUGOS DUOMENŲ LAPAS Aluminum isopropoxide [interaktyvus] [žiūrėta 2025-05-27]. Prieiga per internetą: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/lt/sds/aldrich/220418?userType=anonymous>
52. SAUGOS DUOMENŲ LAPAS Phosphoric acid, 85 wt.% [interaktyvus] [žiūrėta 2025-05-27]. Prieiga per internetą: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/lt/sds/aldrich/345245?userType=anonymous>
53. SAUGOS DUOMENŲ LAPAS Hydrofluoric acid 40% [interaktyvus] [žiūrėta 2025-05-27]. Prieiga per internetą: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/lt/sds/mm/1.00338?userType=anonymous>
54. SAUGOS DUOMENŲ LAPAS Dipropylamine [interaktyvus] [žiūrėta 2025-05-27]. Prieiga per internetą: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/lt/sds/aldrich/d214752?userType=anonymous>
55. SAUGOS DUOMENŲ LAPAS 1-Ethyl-3-methylimidazolium bromide [interaktyvus] [žiūrėta 2025-05-27]. Prieiga per internetą:

- <https://www.sigmaaldrich.com/LT/lt/sds/sial/89483?userType=anonymous>
56. Carl Roth GMBH. Saugos duomenų lapas: švino dinitratas [interaktyvus] [žiūrėta 2025-05-27]. Prieiga per internetą: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-HN32-LT-LT.pdf?context=bWFzdGVyfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzOTQxNzZ8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfGFHVtJMMmd4TUM4NU1qQXhPVFU1T0RZeU16QXlMMU5FUWw5SVRqTXlYMHhVWDB4VUxuQmtaZ3wzNTAzYmQ3MTJmNmFjNGJlYmY2YjMyYjIxOTM0NjkzMmZhMTk3YzdkZTgwOTMxMzUyZmM4N2M3MDI5YjkyZTFk>

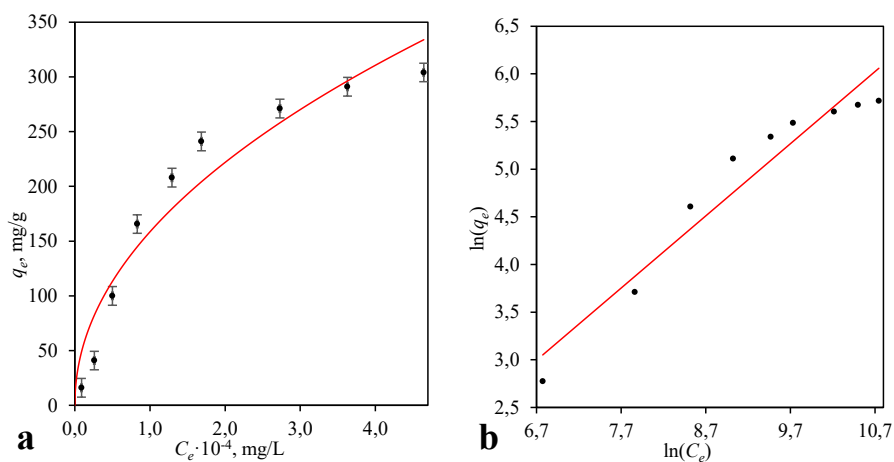
Priedai

1 priedas. AlPO-11 adsorbcijos pusiausvyros izotermų modelių priklausomybės

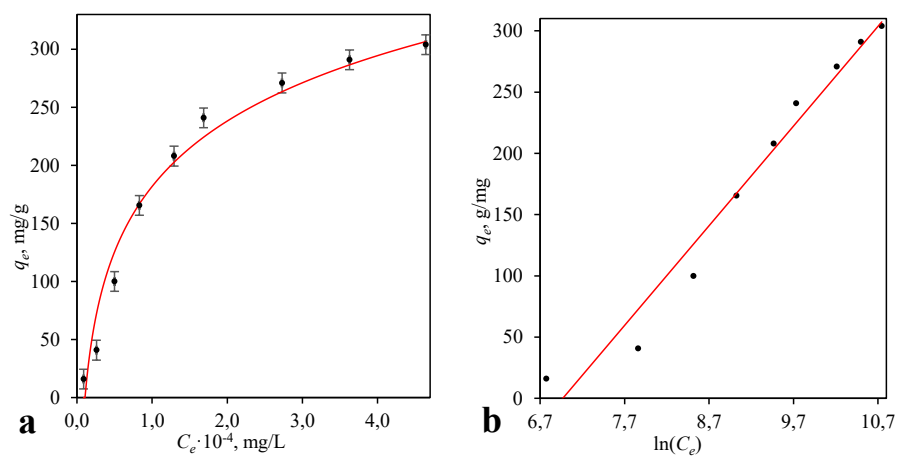
Modelio kreivė vaizduojama raudona spalva.



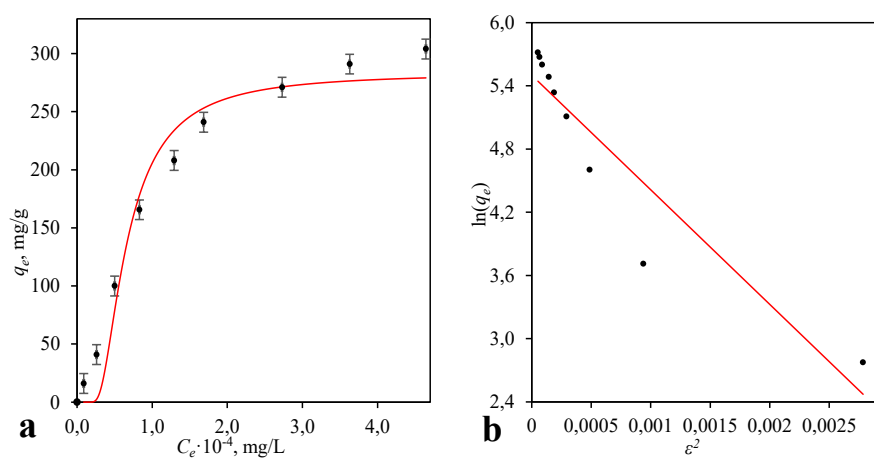
33 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 Lengmiūro pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma



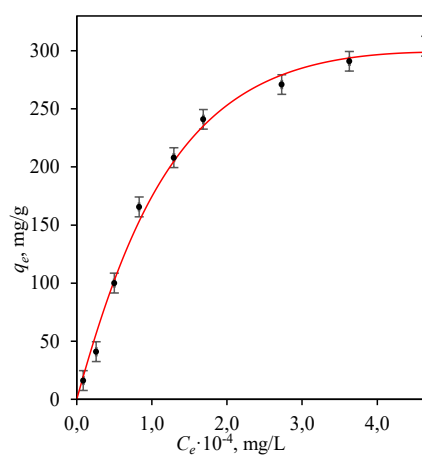
34 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 Freundlichio pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma



35 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 Temkino pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma



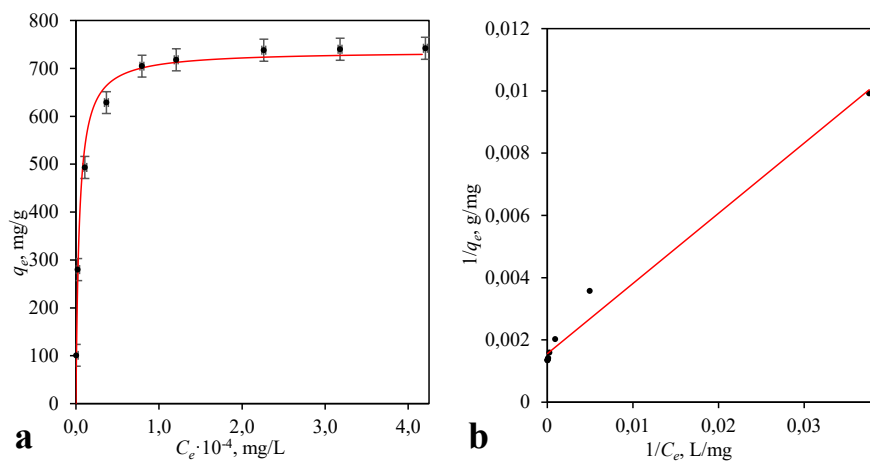
36 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 D-R pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma



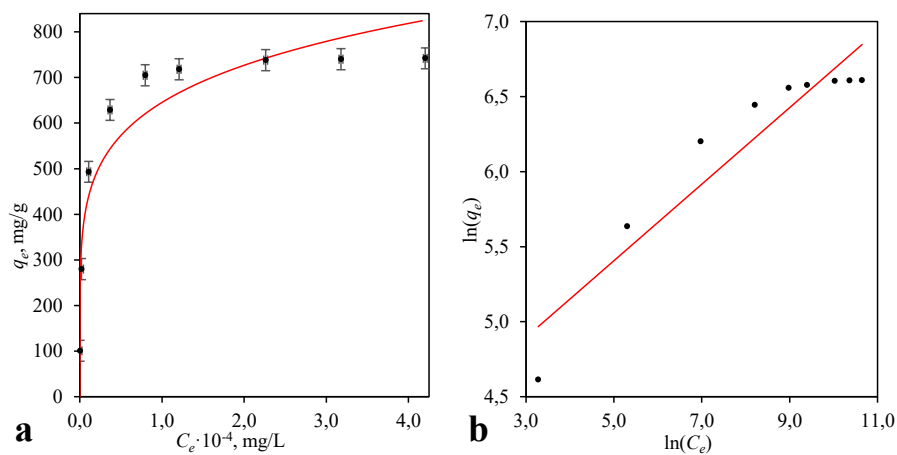
37 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 Toto pusiausvyros izotermos modelio netiesinė forma

2 priedas. NaA adsorbcijos pusiausvyros izotermų modelių priklausomybės

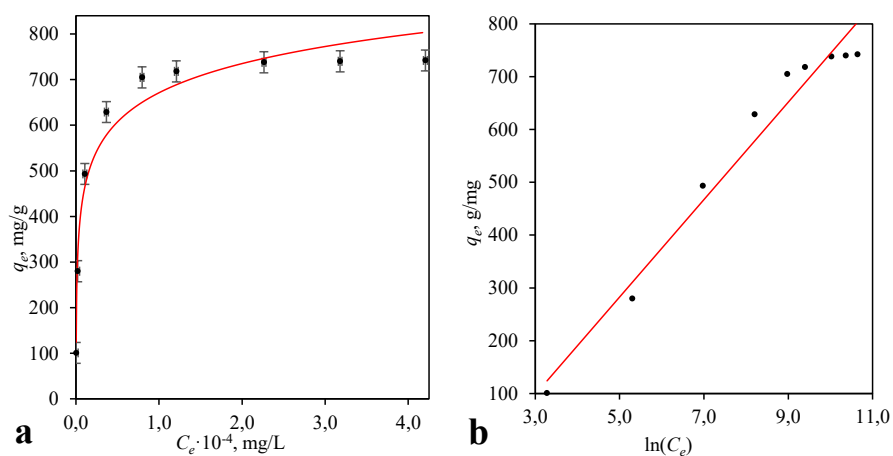
Modelio kreivė vaizduojama raudona spalva.



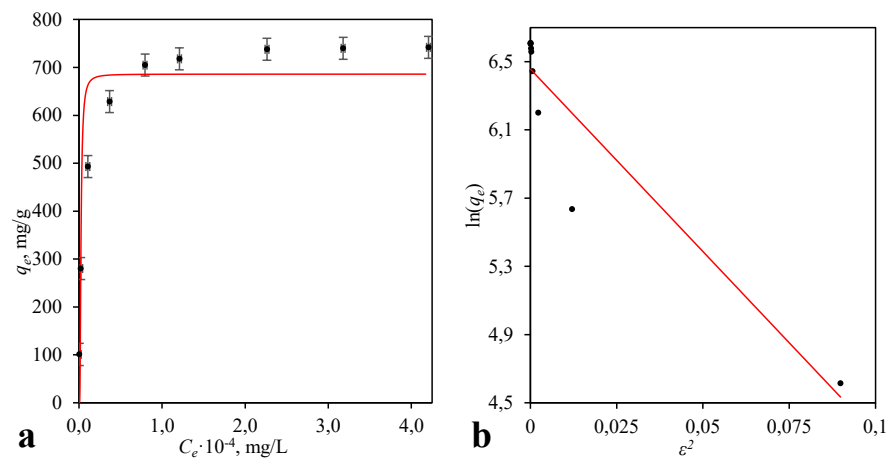
38 pav. Adsorbcijos ant NaA Lengmiūro pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma



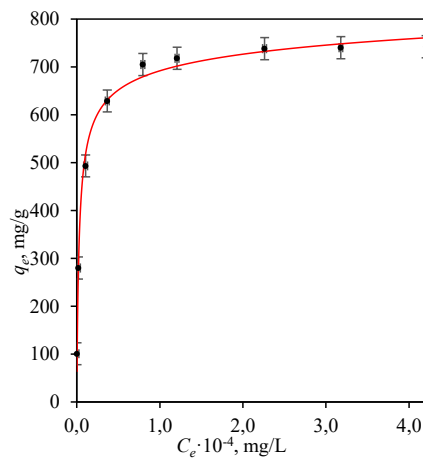
39 pav. Adsorbcijos ant NaA Freundlichio pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma



40 pav. Adsorbcijos ant NaA Temkino pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma



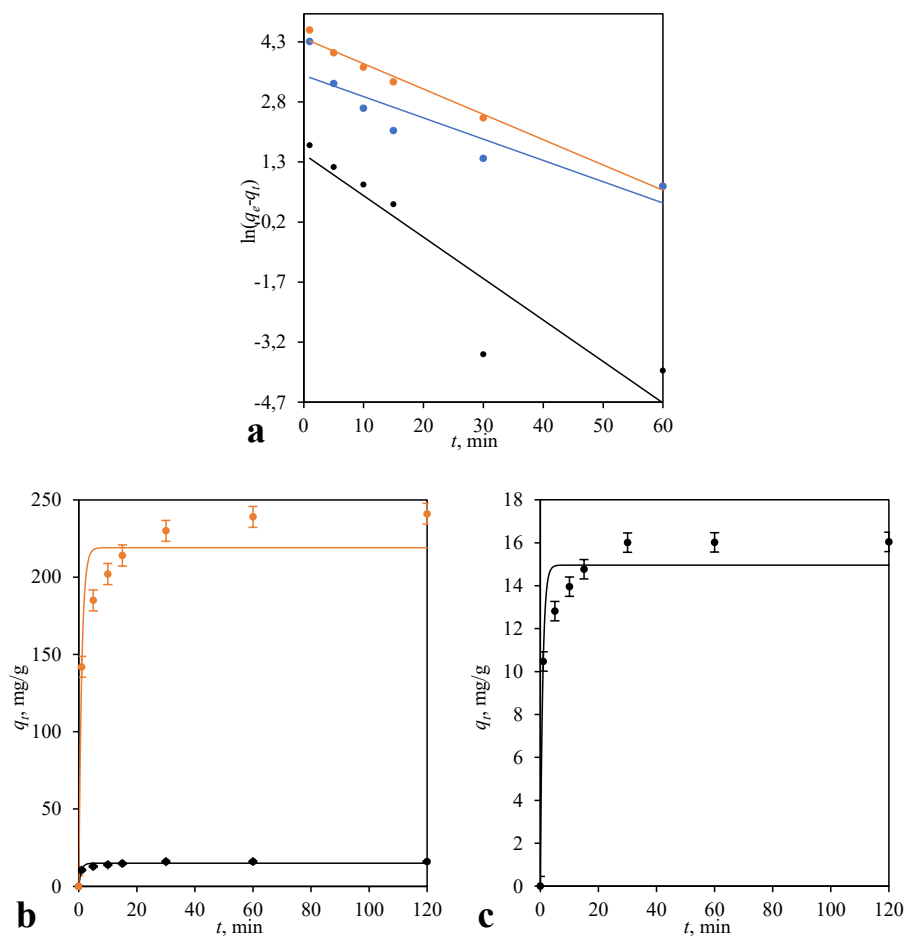
41 pav. Adsorbcijos ant NaA D-R pusiausvyros izotermos modelis: a – netiesinė forma; b – tiesinė forma



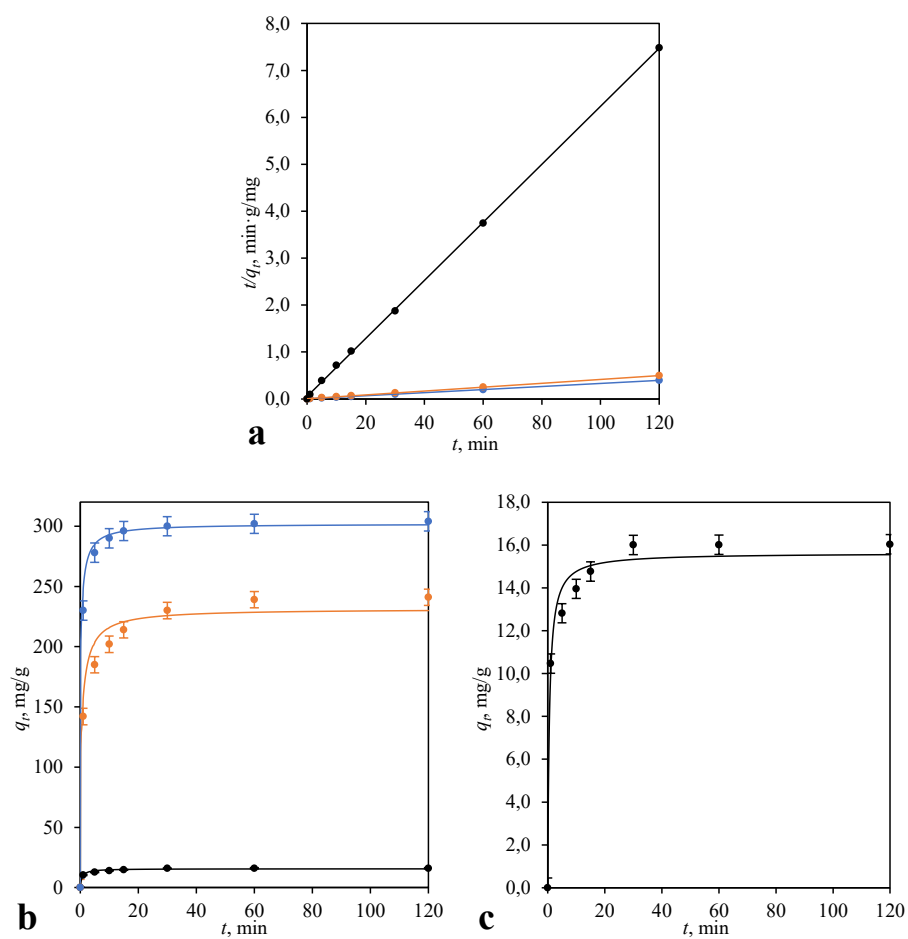
42 pav. Adsorbcijos ant NaA Toto pusiausvyros izotermos modelio netiesinė forma

3 priedas. AlPO-11 adsorbcijos kinetikos izotermų modelių priklausomybės

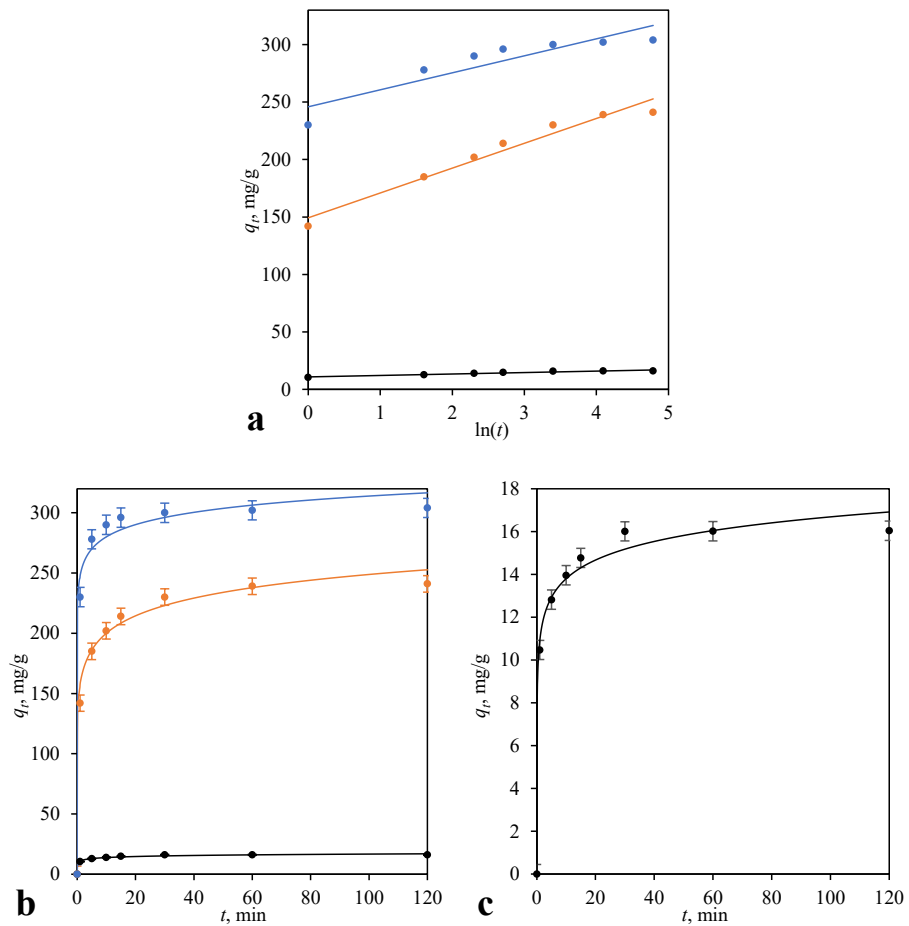
Juoda spalva žymimos 1 g/L pradinės koncentracijos priklausomybės, oranžine – 20 g/L ir mėlyna – 50 g/L.



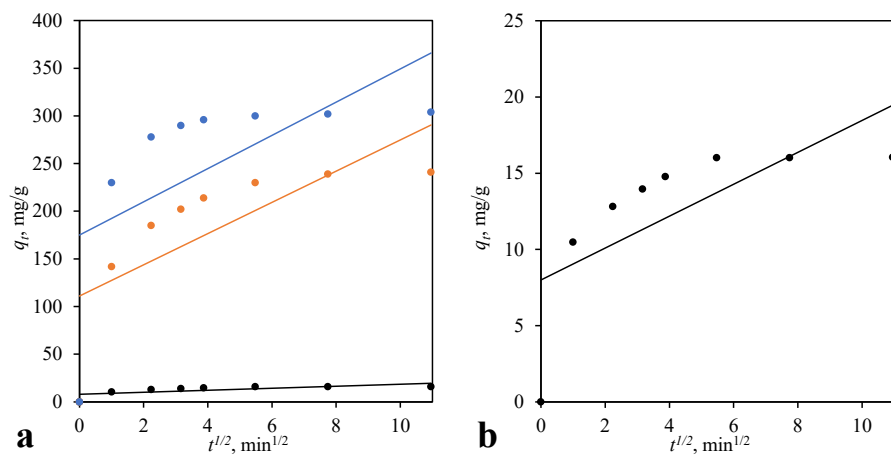
43 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 pseudo-pirmojo laipsnio kinetikos izotermos modelio kreivės: a – tiesinė forma; b – 20 g/L ir 1 g/L pradinių koncentracijų netiesinė forma; c – 1 g/L pradinės koncentracijos netiesinė forma



44 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 pseudo-antrojo laipsnio kinetikos izotermos modelio kreivės: a – tiesinė forma; b – visų pradinių koncentracijų netiesinė forma; c – 1 g/L pradinės koncentracijos netiesinė forma



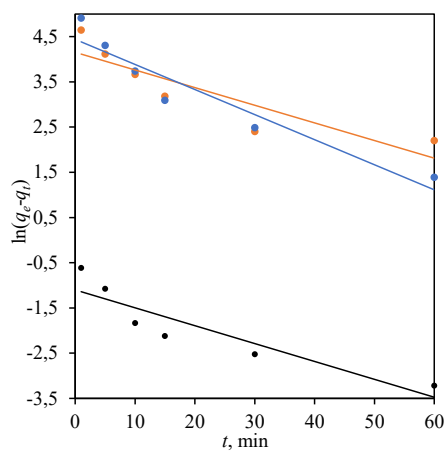
45 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 Elovičiaus kinetikos izotermos modelio kreivės: a – tiesinė forma; b – visų pradinių koncentracijų netiesinė forma; c – 1 g/L pradinės koncentracijos netiesinė forma



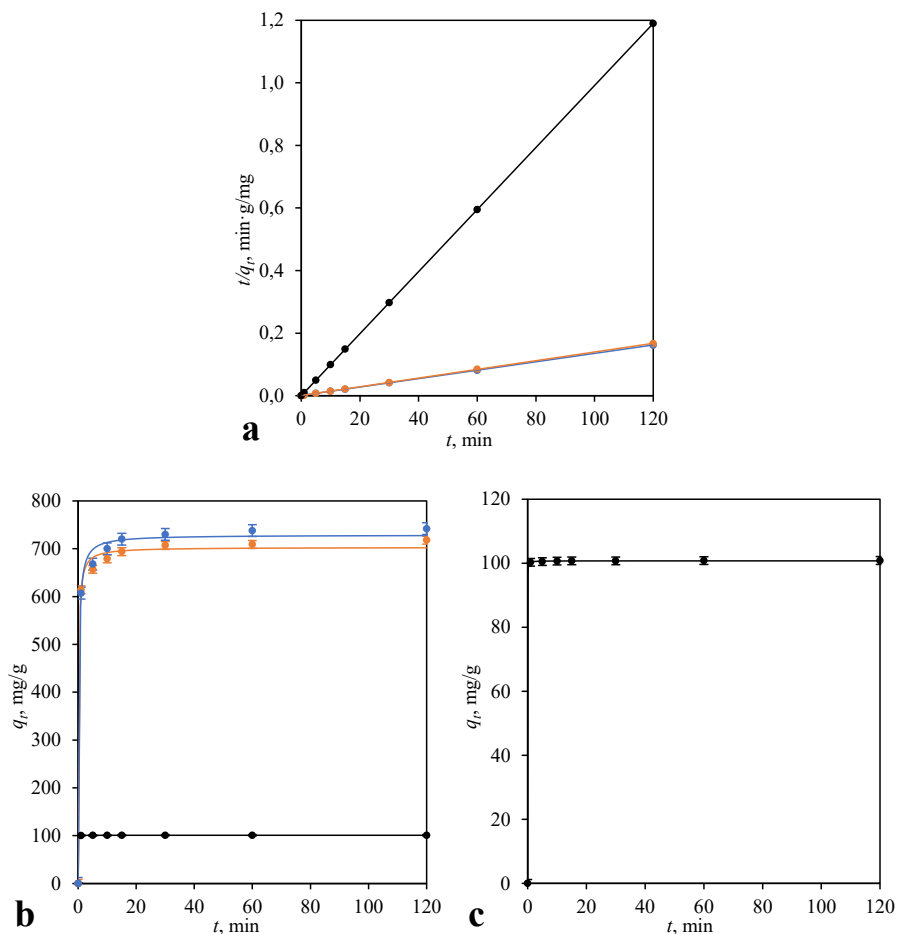
46 pav. Adsorbcijos ant AlPO-11 IPD kinetikos izotermos modelio kreivės: a – visų pradinių koncentracijų tiesinė forma; b – 1 g/L pradinės koncentracijos tiesinė forma

4 priedas. NaA adsorbcijos kinetikos izotermų modelių priklausomybės

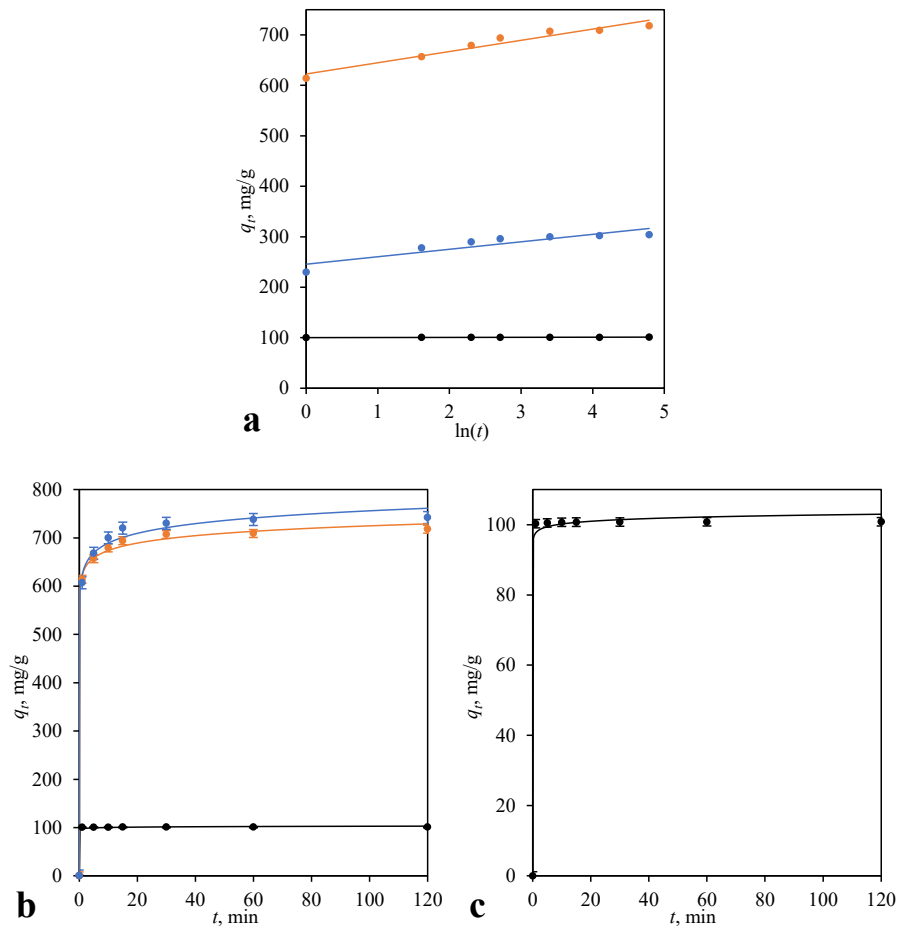
Juoda spalva žymimos 1 g/L pradinės koncentracijos priklausomybės, oranžine – 20 g/L ir mėlyna – 50 g/L.



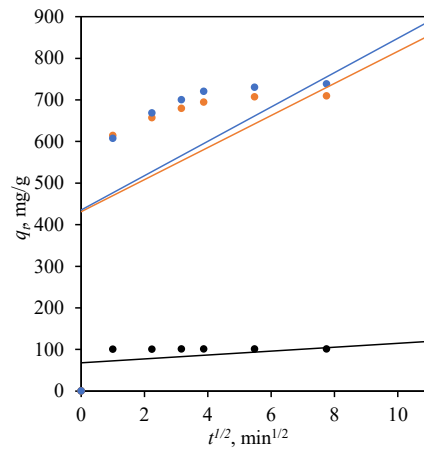
47 pav. Adsorbcijos ant NaA pseudo-pirmojo laipsnio kinetikos izotermos tiesinio modelio kreivės



48 pav. Adsorbcijos ant NaA pseudo-antrojo laipsnio kinetikos izotermos modelio kreivės: a – tiesinė forma; b – visų pradinių koncentracijų netiesinė forma; c – 1 g/L pradinės koncentracijos netiesinė forma



49 pav. Adsorbcijos ant NaA Elovičiaus kinetikos izotermos modelio kreivės: a – tiesinė forma; b – visų pradinių koncentracijų netiesinė forma; c – 1 g/L pradinės koncentracijos netiesinė forma



50 pav. Adsorbcijos ant NaA IPD kinetikos izotermos tiesinio modelio kreivės