

Agnieszka BOŻĘCKA¹, Piotr BOŻĘCKI², Piotr KASPRZYK¹, Stanisława SANAK-RYDLEWSKA¹

e-mail: gala@agh.edu.pl

¹ Katedra Przeróbki Kopaliny i Ochrony Środowiska, Wydziału Górniczego i Geoinżynierii, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków² Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Usuwanie jonów ołowiu(II) z modelowych roztworów wodnych metodą wymiany jonowej

Wstęp

Do usuwania zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie lub w ściekach stosuje się metody oparte na wymianie jonowej. Dużą rolę w tym względzie odgrywają jonity (wyminiacze jonowe). Ich technologiczną użyteczność określa szereg czynników, spośród których najważniejsze to: wielkość ziaren, gęstość nasypowa, odporność chemiczna, selektywność, zawartość wody, zdolność wymienna [Florjańczyk i Penczek, 1998; Kowal i Świdowska-Bróz, 2000].

Proces wymiany jonowej jest złożony z czterech następujących faz [Kowal i Świdowska-Bróz, 2000; Tremillon, 1970; Winnicki, 1978; Nawrocki i Biłozor, 2000]:

- transportu dyfuzyjnego jonu z wnętrza roztworu zewnętrznego do powierzchni jonitu;
- transportu dyfuzyjnego przeciwnionów w warstwie granicznej (adhezyjnej);
- reakcji wymiany podwójnej;
- transportu dyfuzyjnego wypartego jonu z jonitu do roztworu zewnętrznego.

Proces sumaryczny sprowadza się do wymiany jonów z jonitu na jony zawarte w roztworze. Wymiana zachodzi w sposób stechiometryczny oraz odwracalny. Stan równowagi jest osiągany w procesie kilka razy, co tłumaczy m.in. pojęcie tzw. *półki teoretycznej* [Tremillon, 1970].

Kinetykę wszystkich etapów składających się na proces wymiany jonowej tłumaczy model dyfuzyjny. Szybkość zmian stężenia przeciwnionów w wyniku procesu dyfuzji w danym punkcie układu, tzn. w roztworze zewnętrznym lub wewnątrzjonitowym, można opisać równaniem Ficka:

$$\frac{dc_i}{dt} = D \frac{d^2 c_i}{dx^2} \quad (1)$$

gdzie:

 c_i – stężenie składnika i , D – współczynnik dyfuzji t – czas x – odległość między płaszczyznami przenikania w roztworze zewnętrznym lub w ziarnie jonitu,

O szybkości i efektywności całego procesu wymiany jonowej decyduje etap najwolniejszy. Może nim być każdy z ww. etapów, gdyż zależy to od parametrów roztworu, wyminiacza jonowego i hydrauliki złoża. Decydują o tym m.in. parametry fizykochemiczne (pH , T , p), zdolność wymienna, stopień usieciowania, szybkość przepływu roztworu, parametry kolumny z wyminiaczem, metody wykonania procesu wymiany. Parametry procesu wymiany należy dobrać eksperymentalnie, kierując się wskaźnikami podanymi dla danego jonitu przez producenta.

Celem pracy jest określenie warunków wymiany jonowej na jonicie C 160 firmy Purolite dla modelowych roztworów wodnych, o stężeniach wyjściowych ołowiu w zakresie od 6 do 110 mg/dm³. Porównane zostaną trzy metody przeprowadzania procesu i zaproponowany zostanie sposób najkorzystniejszy, dający najlepsze rezultaty usuwania jonów ołowiu z badanych roztworów wodnych.

Metodyka badań

Przedmiotem badań był jonit C 160 firmy Purolite, który jest silnie kwaśnym kationitem z grupami sulfonowymi (-SO₃H), pracującym

w cyklu sodowym. Do doświadczeń wykorzystano naważki jonitu o masie równej 0,5 g. Jonit przygotowano poprzez pęcznienie w wodzie zdeminiaralizowanej przez 24 h.

W badaniach wykorzystano roztwory ołowiu o stężeniach wyjściowych od 6 do 110 mg/dm³ o pH 4,0±0,1 i stałej sile jonowej równej 0,02 mol/dm³. pH roztworów regulowano za pomocą 0,02 M HNO₃. Do korekty siły jonowej użyto 0,04 M roztwór KNO₃. Przyjęte warunki doświadczeń zostały określone we wcześniejszych badaniach [Gala i Sanak-Rydlewska, 2011].

Proces wymiany jonowej wykonano trzema metodami:

- **metodą dynamiczną z użyciem mieszadła** (M) – 100 cm³ roztworu wraz z jonitem umieszczano w zlewce, którą następnie wkładano do łaźni termostatycznej o stałej temperaturze równej 298±1 K. Zawartość zlewek mieszano w sposób ciągły przez 60 minut za pomocą mieszadła mechanicznego stosując 120 obrotów na minutę. Przed rozpoczęciem procesu roztwór termostatowano przez 15 minut.
- **metodą dynamiczną z użyciem wytrząsarki** (W) – roztwór wraz z jonitem umieszczano w kolbach z korkiem o pojemności 200 cm³ i wytrząsano przy użyciu wytrząsarki laboratoryjnej typu 358 S. Proces prowadzono przez 60 minut. Prędkość wytrząsania wynosiła 150 obr/min.
- **metodą kolumnową** (K) – roztwory kierowano do biurety o pojemności 50 cm³ wypełnionej 0,5 g jonitu. Szybkość przepływu roztworów przez złożę jonitowe ustalono na poziomie 2 cm³/min. Aby wyznaczyć kinetykę reakcji wymiany pobierano próbki eluatu co 10 minut.

Po zakończeniu procesu wymiany jonowej, w przypadku dwóch pierwszych metod, roztwór zlewano z jonitu i rozcieńczano odpowiednią jego ilość w kolbach o pojemności 25 lub 50 cm³. Każdy tak przygotowany roztwór przed pomiarem przesączano przez sączki w celu usunięcia zanieczyszczeń stałych. Następnie analizowano zawartość ołowiu w próbkach metodą kulometrii przepływowej przy użyciu aparatury EcaFlow 150 GLP firmy POL-EKO. Dla każdej próbki pomiar powtarzano przynajmniej trzykrotnie.

W przypadku metody kolumnowej rozcieńczenia roztworów do analizy dobierano indywidualnie ze względu na niewielką ilość zbieranego eluatu i analizowano w taki sam sposób jak roztwory z dwóch pierwszych metod.

Współczynnik wydzielania jonów ołowiu z roztworu obliczono ze wzoru:

$$X = \frac{c_0 - c_k}{c_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

 c_0 i c_k – wyjściowe i końcowe stężenie jonów ołowiu w roztworze, [mg/dm³]

Pojemność sorpcyjną jonitu wyliczono ze wzoru:

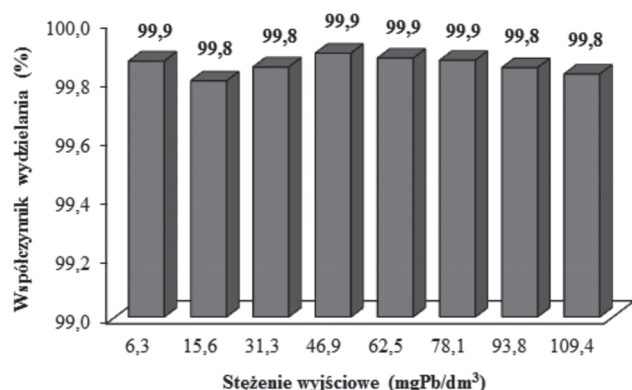
$$Q = \frac{V(c_0 - c_k)}{m} \quad (3)$$

gdzie:

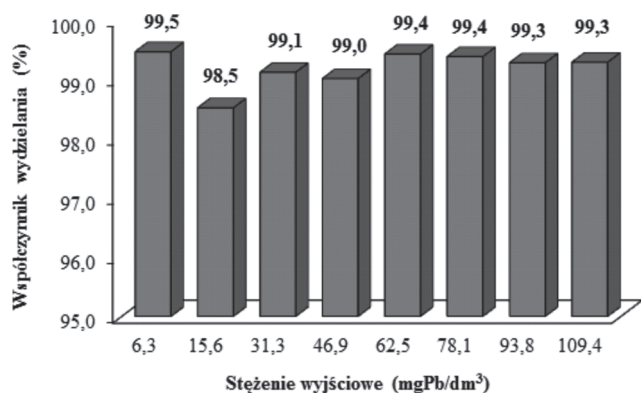
 V – objętość roztworu, [dm³] m – masa jonitu, [g]

Opracowanie i analiza wyników

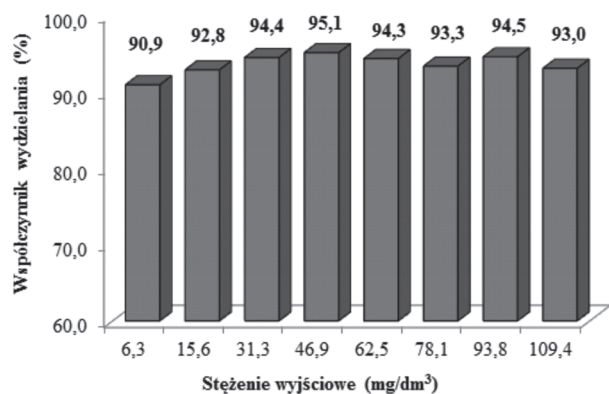
Obliczony współczynnik wydzielania jonów ołowiu za pomocą jonitu C 160 w zależności od stężenia wyjściowego badanych roztworów dla trzech wybranych metod przedstawiono na rys. 1–3 oraz w tab. 1.



Rys. 1. Zależność współczynnika wydzielania w zależności od stężenia wyjściowego jonów ołowiu w roztworze dla metody z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego (M)



Rys. 2. Zależność współczynnika wydzielania w zależności od stężenia wyjściowego jonów ołowiu w roztworze dla metody z wykorzystaniem wytrząsarki (W)



Rys. 3. Zależność współczynnika wydzielania w zależności od stężenia wyjściowego jonów ołowiu w roztworze dla metody kolumnowej (K)

Uzyskane wyniki potwierdzają, że w badanym zakresie stężeń, jonit C160 skutecznie usuwa jony ołowiu z roztworów. Dla metody z użyciem mieszadła i wytrząsarki, praktycznie przy wszystkich badanych stężeniach wydajność procesu wyniosła ponad 99%. Jest to wynik bardzo zadowalający. W przypadku metody kolumnowej współczynnik wydzielania jonów ołowiu rośnie wraz ze wzrostem stężenia, osiągając maksymalną wartość równą 95,1% przy stężeniu 46,9 mg Pb/dm³. Dla dalszych badanych stężeń współczynnik wydzielania ołowiu wykazuje delikatny trend spadkowy.

W przypadku metody kolumnowej wyznaczono również kinetykę reakcji wymiany, pobierając próbki eluatu co 10 minut. Uzyskane wyniki zestawiono w tab. 1 i 2 oraz na rys. 4.

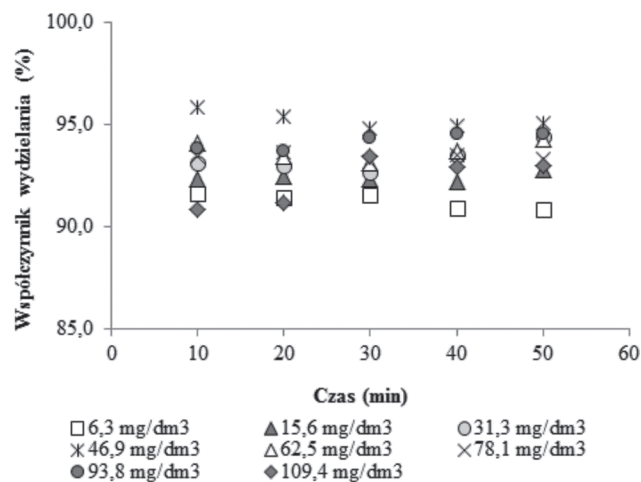
Tab. 1. Zależność współczynnika wydzielania w zależności od stężenia wyjściowego jonów ołowiu w roztworze dla badanych metod po 60 minutach

Stężenie wyjściowe, c_0 [mg/dm ³]	Stężenie końcowe, c_k [mg/dm ³]			Współczynnik wydzielania [%]		
	M	W	K ^{*)}	M	W	K ^{*)}
6,3	0,01	0,03	0,58	99,9	99,3	90,9
15,6	0,03	0,23	1,12	99,8	99,1	92,8
31,3	0,05	0,28	1,74	99,8	98,8	94,4
46,9	0,05	0,46	2,31	99,9	98,9	95,1
62,5	0,08	0,36	3,56	99,9	99,4	94,3
78,1	0,10	0,48	5,23	99,9	99,3	93,3
93,8	0,15	0,68	5,13	99,8	99,3	94,5
109,4	0,19	0,78	7,64	99,8	99,4	93,0

(^{*} po 50 minutach) M – metoda z użyciem mieszadła; W – metoda z użyciem wytrząsarki; K – metoda kolumnowa

Tab. 2. Zależność współczynnika wydzielania jonów ołowiu od czasu prowadzenia procesu dla metody kolumnowej

Stężenie wyjściowe, c_0 [mg/dm ³]	Czas zbierania eluatu, [min]	Objętość eluatu [cm ³]	Stężenie po czasie t , c_t [mg/dm ³]	Współczynnik wydzielania, [%]
6,3	10	20	0,53	91,65
	20	20	0,54	91,45
	30	20	0,53	91,55
	40	20	0,57	90,96
	50	20	0,58	90,86
15,6	10	20	1,19	92,38
	20	20	1,18	92,46
	30	20	1,20	92,34
	40	20	1,21	92,22
	50	20	1,12	92,82
31,3	10	20	2,15	93,12
	20	20	2,19	93,00
	30	20	2,30	92,66
	40	20	2,03	93,50
	50	20	1,74	94,44
46,9	10	20	1,95	95,84
	20	20	2,17	95,38
	30	20	2,42	94,83
	40	20	2,36	94,97
	50	20	2,31	95,07
62,5	10	20	3,67	94,12
	20	20	4,08	93,48
	30	20	4,30	93,12
	40	20	3,93	93,71
	50	20	3,56	94,30
78,1	10	20	5,10	93,48
	20	20	4,97	93,64
	30	20	5,31	93,19
	40	20	5,04	93,55
	50	20	5,23	93,31
93,8	10	20	5,75	93,87
	20	20	5,89	93,72
	30	20	5,28	94,37
	40	20	5,13	94,53
	50	20	5,13	94,53
109,4	10	20	9,97	90,88
	20	20	9,65	91,18
	30	20	7,17	93,44
	40	20	7,75	92,92
	50	20	7,64	93,02



Rys. 4. Zależność współczynnika wydzielania jonów ołowiu od czasu prowadzenia procesu dla metody kolumnowej i różnych stężeń wyjściowych

Z analizy danych w tab. 2 i na rys. 4 wynika, że proces wymiany jonów Pb²⁺ metodą kolumnową na jonicie C160 zachodzi stosunkowo szybko. Praktycznie dla wszystkich badanych stężeń, równowagę procesu usuwania jonów Pb²⁺ osiągnięto po czasie około 30 min. Znaczną wartość współczynnika wydzielania jonów ołowiu otrzymano już po 10 min. W przypadku najniższego stężenia równego 6,3 mg Pb/dm³, wyniósł on 90,1% oraz odpowiednio 92,4; 93,1; 95,8; 94,1; 93,5; 93,9 i 90,9% dla kolejnych badanych stężeń. Wydłużanie czasu nie powoduje istotnych zmian w wartości współczynnika wydzielania.

W kolejnym etapie proces usuwania jonów ołowiu za pomocą jonitu C160 zinterpretowano w oparciu o model izoterm adsorpcji *Langmuira*. Charakterystykę tego modelu podano w tab. 3.

Tab. 3. Charakterystyka modelu *Langmuira* [Gala i Sanak-Rydlowska, 2011]

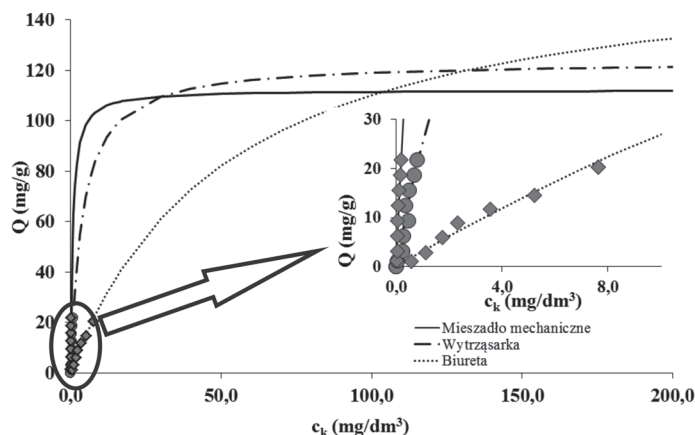
Założenia	Izoterma <i>Langmuira</i>	
	Adsorpcja monowarstwowa na powierzchni jednorodnej	
Równanie	$Q = \frac{q_{max} b c_k}{1 + b c_k}$	(4)
Liniowa postać	$\frac{1}{Q} = \frac{1}{q_{max} b} \left(\frac{1}{c_k} + b \right)$	(5)
Objaśnienia symboli	Q – ilość jonów metalu zaadsorbowanych na jednostkę masy jonitu, [mg/g]; c_k – końcowe stężenie jonów metalu w roztworze, [mg/dm ³]; q_{max} i b – stałe <i>Langmuira</i>	

Wykreślone izotermy *Langmuira* przedstawiono na rys. 5.

Współczynniki q_{max} i b równania *Langmuira* wyznaczono w oparciu o liniową postać tego równania (Tab. 3). Wartości tych współczynników wraz z niepewnościami oraz wartości współczynników korelacji R podano w tab. 4.

Tab. 4. Współczynniki izoterm *Langmuira* i ich niepewności

Metoda	q_{max} [mg/g]	Δq_{max} [mg/g]	b , [dm ³ /mg]	Δb , [dm ³ /mg]	R
z użyciem mieszadła	112,2	2,2	1,4	0,002	0,9878
z użyciem wytrząsarki	124,0	2,6	0,3	0,0003	0,9640
z użyciem kolumny	167,1	3,3	0,02	0,00003	0,9851



Rys. 5. Izotermy *Langmuira* jonów Pb²⁺ na jonicie C160 dla metody z użyciem mieszadła mechanicznego, wytrząsarki oraz dla metody kolumnowej

Wg rys. 5 dla każdej badanej metody pojemność sorpcyjna wzrasta, aż do osiągnięcia wysycenia i stanu równowagi. Maksymalna ilość ołowiu wydzielona w momencie osiągnięcia stanu wysycenia wyniosła 112,2 mg/g dla metody z zastosowaniem mieszadła; 124,0 mg/g w przypadku metody z wytrząsarką i 167,1 mg/g dla metody kolumnowej. Uzyskane wartości potwierdzają przydatność badanego jonitu oraz metod wykorzystanych do usuwania jonów ołowiu z roztworów wodnych.

Podsumowanie i wnioski

Badania wykonane na jonicie C160 potwierdzają, że jest on skutecznym wymiennikiem jonów ołowiu.

Wszystkie trzy badane metody prowadzenia procesu wymiany jonywej pozwalają uzyskać wysoki współczynnik wydzielania jonów ołowiu z roztworów wodnych.

Maksymalna pojemność sorpcyjna jonitu określona przez współczynnik q_{max} izoterm *Langmuira* dla metody z użyciem mieszadła mechanicznego, wytrząsarki i kolumny wyniosła odpowiednio 112,2; 124,0 oraz 167,1 mg Pb/g.

Zatem w opisanych warunkach modelowych roztworów metoda kolumnowa umożliwiła otrzymanie najwyższej maksymalnej wartości pojemności sorpcyjnej jonów ołowiu.

LITERATURA

- Gala A., Sanak-Rydlowska S., 2011. A comparison of Pb²⁺ sorption from aqueous solutions on walnut shells and plum stones. *Polish Journal of Environmental Studies*, **20**, 4, 877–883
- Gala A., Sanak-Rydlowska S., 2011. Removal of Pb²⁺ ions from aqueous solutions on plum stones crushed to particle size below 0,5 mm. *Archives of Mining Sciences*, **56**, 1, 71–80
- Florjańczyk Z., Penczek S., 1998. *Chemia polimerów t. III*. Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa
- Kowal A. L., Świdarska-Bróz M., 2000. *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa – Wrocław
- Nawrocki J., Biłozor S., 2000. *Uzdatnianie wody, procesy fizyczne i biologiczne*. Wyd. 1, PWN, Warszawa-Poznań
- Sanak-Rydlowska S., 2008. Wykorzystanie wymiany jonywej do oczyszczania ścieków. *Przemysł Chemiczny*, **87**, nr 5, 563-565
- Tremillon B., 1970. *Jonity w procesach rozdzielczych*, PWN, Warszawa
- Winnicki T., 1978. *Polimery czynne w ochronie środowiska*, Arkady, Warszawa