



Agnieszka BOŻĘCKA*, Monika ORLOF-NATURALNA*, Stanisława SANAK-RYDLEWSKA**

Możliwości wykorzystania procesu wymiany jonowej na sorbentach do oczyszczania wodnych roztworów z jonów metali toksycznych

Streszczenie: Roztwory odpadowe zawierające m.in. jony metali Pb, Cd i Cu i in. powstają w przemyśle elektrochemicznej obróbki metali, w przemyśle przeróbki rud metali nieżelaznych, a także mogą być składnikiem odcieków ze składowisk odpadów po przeróbce rud. Toksyczność jonowych form wymienionych metali jest znaczna, dlatego w pracy skupiono się na badaniu sposobów obniżenia ich koncentracji w roztworach wodnych.

W artykule podano wyniki dotyczące usuwania jonów Pb^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} z modelowych roztworów wodnych za pomocą wybranych jonitów syntetycznych firmy Purolite (C160, S920) oraz sorbentu naturalnego (łuszczyzny słonecznika). W przypadku jonitów największe wartości współczynnika wydzielania osiągnięto dla jonów Pb^{2+} na jonicie C160. Jego maksymalna wartość wyniosła 99,9%. Łuszczyzny słonecznika są równie skuteczne w usuwaniu jonów Pb^{2+} . Współczynnik wydzielania tych jonów za pomocą słonecznika osiągnął maksymalną wartość równą 96,3%.

Wyniki badań zinterpretowano opierając się na modelu adsorpcji Langmuira. Badane jonity charakteryzują się największymi zdolnościami sorpcyjnymi w stosunku do jonów miedzi (wartość parametru q_{max} wyniosła około 468,4 mg/g dla jonitu C160 i 412,9 mg/g dla jonitu S920). Największą wartość powinowactwa (wartość współczynnika b) osiągnięto dla jonitu C160 i jonów ołowiu (ok. 1,44 dm^3/mg).

Z otrzymanych danych wynika, że jonity C160 i S920 oraz łuszczyzny słonecznika są skutecznymi wymieniaczami badanych jonów metali dwuwartościowych. Zaletą zastosowanej metody jest możliwość regeneracji użytych wymieniaczy i ponownego ich zastosowania oraz odzysku badanych jonów metali z zatężonych eluatów. Łuszczyzny słonecznika są materiałem konkurencyjnym dla badanych żywic syntetycznych, ponieważ są tanie i ogólnodostępne. Dodatkowo istnieje możliwość zwiększania ich zdolności sorpcyjnych poprzez modyfikację powierzchni.

Słowa kluczowe: wymiana jonowa, sorpcja, jony: miedzi, ołowiu, kadmu, sorbenty naturalne i sztuczne

* Dr, ** Prof. dr hab., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; e-mail: gala@agh.edu.pl, orlaf@agh.edu.pl, ssanak@agh.edu.pl

The possibilities of using the ion exchange process of on sorbents for the purification of aqueous solutions from toxic metal ions

Abstract: Waste solutions containing, among others: Pb, Cu, Cd and other metal ions are generated by the industry of electrochemical metalworking, as well as by the processing of non-ferrous metal ores. They may also be a component of eluates from ore waste dumps. The toxicity of ionic forms of the abovementioned metals is substantial; therefore this paper focuses on investigating the methods of reducing their concentration in aqueous solutions. This paper reports on the removal results of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions from model aqueous solutions using selected artificial ion exchangers (ionites) by the Purolite company (C160, S920) as well as a natural sorbent (sunflower hulls). The highest values of the emission coefficient were achieved for Pb^{2+} ions on C160 ion exchange resin (ionite). The maximum value amounted to 99.9%. Sunflower hulls are equally effective in removing Pb^{2+} ions. The emission coefficient of these ions by using sunflower hulls achieved a maximum value equal to 96.3%. The research results were interpreted according to the Langmuir adsorption model. The studied ion exchange resins have a major sorption capacity towards the copper ions (the value of the parameter q_{max} was 468.42 mg/g for C160 ion exchange resin and 412.9 mg/g for S920 ion exchange resin). The highest affinity (the value of coefficient b) was achieved for C160 ion exchange resin and for the lead ions (about 1,44 dm^3/mg). The obtained results show that the C160 and S920 ion exchanger as well as sunflower hulls are efficient exchangers of studied divalent metal ions. The possibility of regenerating used exchangers and to reuse them as well as salvage the studied metal ions from tightened eluates are unquestioned advantages of the used method. Sunflower hulls constitute a competitive material for the studied synthetic resins, mainly because they are inexpensive and easily obtainable. Additionally, there is a possibility to increase their sorption capabilities by surface modification.

Keywords: ion exchange, sorption, ions: copper, lead, cadmium, natural and artificial sorbents

Wprowadzenie

Intensywny rozwój przemysłu i zmiany, jakie zachodzą we współczesnym świecie, wpływają w znacznym stopniu na środowisko przyrodnicze, przyczyniając się do wzrostu zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych. Szczególnie niebezpieczne dla zdrowia i życia organizmów żywych są metale toksyczne, które wykazują zdolność do akumulacji we wszystkich sferach środowiska. Ich obecność zakłóca naturalną równowagę biologiczną oraz procesy samooczyszczania w zbiornikach wodnych. Występują one głównie w ściekach przemysłowych pochodzących z hut, zakładów elektrochemicznych oraz przemysłu galwanicznego i górnictwa. Niebezpieczne dla środowiska są m.in. ścieki galwaniczne, zawierające jony metali, takich jak: Cr(VI), Zn(II), Cu(II), Cd(II), Fe(II) i Ni(II), z których sporządza się kąpiele galwaniczne. Dopuszczalny poziom zawartości poszczególnych metali toksycznych w wodzie pitnej i ściekach określają odpowiednie restrykcyjne przepisy prawne, do których musi się dostosować również przemysł ([Rozporządzenie MŚ 2014](#); [Rozporządzenie MZ 2015](#)). W związku z tym problem selektywnego usuwania jonów analizowanych metali jest niezwykle ważny i aktualny.

W celu usuwania, zateżnienia i/lub odzysku jonów różnych metali powszechnie stosuje się metody fizykochemiczne m.in. strącania i współstrącania ([Tünay i Kabdasli 1994](#); [Alvarez i in. 2007](#); [Chen i in. 2009](#)), koagulacji ([Charentanyarak 1999](#)), ekstrakcji za pomocą rozpuszczalników ([Szymanowski 1990, 1994](#); [Sanak-Rydlowska i Zięba 2000](#)), procesy elektrochemiczne ([Kurniawan i in. 2006](#)) i membranowe ([Narębska 1997](#); [Koeckemoer 2000](#)) oraz adsorpcję na węglu aktywnym ([Monser 2002](#); [Sulaymon i in. 2009](#); [Tajar i in. 2009](#)). Wybór metody zależy od rodzaju i składu ścieków, postaci i stężenia usuwanych składników oraz od wymaganego stopnia oczyszczenia. Bierze się pod uwagę również efektywność me-

tody i względy ekonomiczne. W związku z tym często wykorzystuje się metody oparte na wymianie jonowej, ze względu na wysoką selektywność w usuwaniu zanieczyszczeń oraz dużą różnorodność stosowanych jonitów syntetycznych, naturalnych oraz odpadów organicznych (Naushad 2009; Bożęcka 2013). Dzięki wymianie jonowej można usunąć wszystkie jony z roztworu lub oddzielić je w sposób selektywny. Wybór jednej z tych opcji zależy przede wszystkim od składu roztworu oraz wymaganego stopnia oczyszczenia. Dodatkowo w metodzie tej istnieje możliwość regeneracji wymiennicy i ponownego ich zastosowania oraz odzyskiwania z eluatów jonów metali znanymi metodami chemicznymi.

Rozwój metod opartych na wymianie jonowej oraz wzrost zakresu ich stosowania nastąpił w momencie wynalezienia nowoczesnych jonitów o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych. Są nimi jonity polimeryzacyjne, charakteryzujące się znacznie lepszymi właściwościami niż jonity polikondensacyjne, tzn. dużą zdolnością wymienną, dobrą odpornością chemiczną oraz wytrzymałością mechaniczną (Anielak 2000; Dąbrowski i in. 2006). Dalsze badania nad syntezą jonitów o dużej pojemności jonowymiennej przyczyniły się do poprawy ich selektywności i utrzymania jonitów kompleksujących (Minczewski i in. 1987; Dąbrowski i in. 2006).

Podstawowym parametrem charakteryzującym jonit jest jego zdolność wymienna, oznaczająca ilość jonów, które mogą zostać wymienione z roztworem w przeliczeniu na gram suchej lub spęcznianej żywicy jonowymiennej (Floriańczyk i Penczek 1998). Ze względu na rodzaj pochłanianych jonów, jonity dzieli się na: kationity, anionity, jonity amfoteryczne (amfolity) oraz kompleksujące.

Jonity kompleksujące są sorbentami jonów lub cząsteczek, które tworzą z nimi wiązania koordynacyjne. Najczęściej spotykane to żywice, wykorzystywane w hydrometalurgii, które tworzą kompleksy z metalami, głównie przejściowymi. Jonity kompleksujące tworzą m.in. winylopirydyny, winyloimidazole, winyloaminy, a także estry akrylowe i ich pochodne (Floriańczyk i Penczek 1998). Najliczniejszą i najbardziej popularną grupą jonitów kompleksujących są żywice chelatujące (ang. *chelating resins*). Ich cechą charakterystyczną jest obecność w matrycy polimerowej aktywnych grup funkcyjnych zdolnych do oddziaływania ze znajdującymi się w roztworze jonami metali, z którymi tworzą pierścieniowe kompleksy chelatowe.

Zdolności sorpcyjne jonitów chelatujących zależą od rodzaju grup funkcyjnych oraz właściwości fizykochemicznych polimerowej matrycy. Żywice chelatujące, w porównaniu do typowych jonitów, charakteryzują się znacznie większą zdolnością selektywnej sorpcji jednego jonu w obecności innych. Dzięki temu znajdują zastosowanie do odzyskiwania cennych metali szlachetnych z rud i szlamów oraz do usuwania metali toksycznych z wód powierzchniowych i ścieków (Pawłowski i Hefty 1978; Floriańczyk i Penczek 1998; Beauvais i Alexandratos 1998). Wysoka selektywność jonitów chelatujących wobec wybranych jonów metali umożliwia ich wykorzystanie w warunkach przemysłowych, gdy stężenia pochłanianych jonów są bardzo niskie w porównaniu ze stężeniami jonów towarzyszących. Jest to istotna zaleta w porównaniu z tradycyjnymi metodami ekstrakcji ciecz-ciecz lub ciecz-ciało stałe, w których zachodzi konieczność stosowania uciążliwych dla środowiska mocnych kwasów lub rozpuszczalników.

Przykładem jonitu chelatującego szczególnie selektywnego wobec jonów Cu^{2+} jest jonit zawierający grupy karboksylowe wspólnie z guanidynowymi, ze względu na możliwość powstawania mieszanych kompleksów miedzi z udziałem obu tych grup (Kolarz i in. 1994).

Do odzysku miedzi stosowany jest między innymi jonit chelatujący Duolit ES-346 o matrycy polistyrenowo-diwinylobenzenowej, posiadający amidooksymowe grupy funkcyjne, jak również małe ilości grup kwasu hydroksamowego (RCONHOH), które uaktywniają się w wyższym zakresie pH (Ferreira i in. 1998).

W procesie usuwania Cd^{2+} i Pb^{2+} metodą jonowymienną powszechnie stosowane są jonity chelatujące zawierające grupy fosfoniowe (Duolit ES-463, Diaion CRP-200), aminofosfoniowe (Duolit C-467, Lewatit TP 260, Purolit S-940, Purolit S-950), tiomocznikowe (Purolite S-920), sulfonowe i difosfoniowe (żywice typu Diphonix).

Wykorzystanie sorbentów naturalnych jako wymienniczy jonowych w procesie oczyszczania wód i ścieków należy do nowych i alternatywnych rozwiązań. Metoda ta jest efektywna i ekonomiczna. Rolę sorbentów naturalnych mogą pełnić różnorodne materiały organiczne. Przede wszystkim są to odpady pochodzące z przemysłu spożywczego, drzewnego i pozostałości z przemysłu rolniczego. Ważną cechą procesu sorpcji na odpadach organicznych jest możliwość ich wielokrotnego wykorzystania i odzysk metali (Bożęcka 2013). Zdolności sorpcyjne tego typu materiałów organicznych w stosunku do jonów metali toksycznych są znaczne, co potwierdzają wyniki badań (María i in. 2006; Panda i in. 2006; Pavasant i in. 2006; Farinella i in. 2007; Sanak-Rydlowska 2007; Apiratikul i Pavasant 2008; Meena i in. 2008; Sari i Tuzen 2008; Qi i Aldrich 2008; Uluozlu i in. 2008; Gupta i in. 2009; Saeed i in. 2009; Qaiser i in. 2009; Blázquez i in. 2011; Bożęcka 2013).

1. Cel i metodyka badań

Celem badań było określenie i porównanie właściwości jonowymiennych syntetycznej żywicy C160 w stosunku do jonów Pb^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} . Wyniki otrzymane dla jonów Cd^{2+} i Pb^{2+} odniesiono do danych uzyskanych dla wybranego sorbentu organicznego (łuszczyzny słonecznika) (Bożęcka 2013). Natomiast dla jonów Cu^{2+} , które w wodnych roztworach wykazują tendencję do tworzenia jonów kompleksowych, zastosowano jonit chelatujący S-920.

Jak już wspomniano, przedmiotem badań były jonity C160 i S920 oraz łuszczyzny słonecznika (sorbent naturalny). Pierwszy z jonitów jest silnie kwaśnym kationitem z grupami sulfonowymi ($-\text{SO}_3\text{H}$), pracujący w cyklu sodowym. Drugi należy do makroporowatych, polistyrenowych żywic chelatujących zawierających grupy tiomocznikowe. Jonit ten pracował w cyklu wodorowym. Zasadniczym etapem przygotowania jonitów do badań było poddanie ich pęcznieniu w wodzie zdemineralizowanej przez 24 godziny. Łuszczyzny słonecznika wypłukano, wysuszono, rozdrobniono i przesiano w celu uzyskania frakcji poniżej 0,5 mm.

Do badań wykorzystano naważki sorbentów o masie równej 0,5 g. Zakres badanych stężeń początkowych jonów Pb^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} w roztworach wynosił od $6,3 \text{ mg/dm}^3$ do $109,4 \text{ mg/dm}^3$. Metale wprowadzano do roztworów w postaci azotanów(V). Eksperymenty w roztworach wodnych były wykonane przy ustalonej wartości siły jonowej równej $0,02 \text{ mol/dm}^3$. Jej wartość korygowano za pomocą roztworu KNO_3 o stężeniu $0,04 \text{ mol/dm}^3$. pH roztworów było równe $4,0 (\pm 0,1)$. Do korekty pH użyto $0,02 \text{ M HNO}_3$. Przyjęte warunki doświadczeń zostały ustalone we wcześniejszych badaniach (Bożęcka 2013). Skompleksowane roztwory Cu^{2+} uzyskano przez zmieszanie roztworu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ z roztworem amoniaku o odpowiednim stężeniu i pH. pH roztworów wynosiło $11,0 (\pm 0,1)$, bez stałej siły jonowej. Do korekty pH używano $0,2 \text{ M}$ roztworu NaOH .

Procesy sorpcji wykonano korzystając z mieszadła mechanicznego w identycznych warunkach dla badanych jonów metali. W tym celu 100 cm³ roztworów wraz z sorbentem umieszczano w zlewce, którą następnie umieszczano w łaźni termostatycznej o stałej temperaturze 298 ± 0,5 K w ciągu 15 minut. Roztwory z zlewkach mieszano przez 60 minut, przy szybkości mieszania 120 obrotów na minutę. Próbkę do analizy pobierano po godzinie, gdy układ osiągał równowagę. Wzorowano się na doświadczeniach, które opracowano dla sorbentów naturalnych (Bożęcka 2013).

Stężenie końcowe jonów Pb²⁺ i Cd²⁺ w roztworach po procesach wymiany jonowej oznaczono metodą kulometrii przepływowej przy użyciu aparatury EcaFlow 150 GLP firmy POL-EKO. Przed pomiarem próbki sączono przez bibułę filtracyjną w celu pozbycia się cząstek stałych. Dla każdej badanej próbki wykonano trzy oznaczenia. Wartości stężeń równowagowych podane w pracy są średnią arytmetyczną z trzech pomiarów.

Stężenie końcowe jonów Cu²⁺ w roztworach, po procesie wymiany jonowej, wyznaczono metodą kuprizonową oraz amoniakalną z wykorzystaniem spektroskopii UV-VIS. Oznaczenia z kuprizonem przeprowadzono w środowisku amoniakalno-cytrynianowym przy pH 8,0–9,5, a absorbancję roztworów mierzono przy długości fali 600 nm. Natomiast w przypadku oznaczeń z amoniakiem absorbancję mierzono przy długości fali 608 nm.

Współczynnik wydzielania jonów Pb²⁺, Cd²⁺ i Cu²⁺ z roztworów, X (%), obliczono korzystając ze wzoru (1):

$$X = \frac{c_o - c_{eq}}{c_o} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

c_o i c_{eq} – wyjściowe i równowagowe stężenie badanych jonów w roztworach [mg/dm³].

Pojemność sorpcyjną, Q (mg/g) określano jako ilość jonów Pb²⁺, Cd²⁺ i Cu²⁺ zawartych w suchej masie sorbentu w zależności od stężenia w roztworze wodnym, wg wzoru (2):

$$Q = \frac{V(c_o - c_{eq})}{m} \quad (2)$$

gdzie:

V – objętość roztworu [dm³],

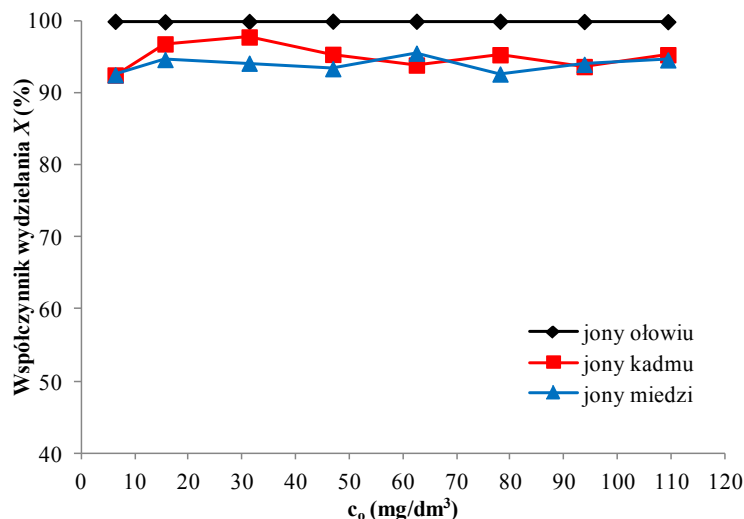
c_o i c_{eq} – wyjściowe i równowagowe stężenie badanych jonów w roztworze [mg/dm³],

m – ilość suchej masy sorbentu [g].

2. Omówienie wyników

2.1. Wpływ stężenia badanych jonów na proces ich usuwania

Obliczone wartości współczynnika wydzielania X (%) jonów Pb²⁺, Cd²⁺ i Cu²⁺ za pomocą jonitu C160 w funkcji stężenia wyjściowego przedstawiono graficznie na rysunku 1.



Rys. 1. Wpływ stężenia wyjściowego roztworów na proces wymiany jonowej jonów Pb^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} na jonicie C160 (masa jonitu 0,5 g; siła jonowa 0,02 mol/dm³; pH 4,0±0,1; temp. (298±0,5) K; czas 1 h; szybkość mieszania 120 obrotów/min.)

Fig. 1. The influence of the solutions initial concentration on the process of ion exchange of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions on the ion exchange resin C160 (weight of the ion exchange resin 0.5 g; ionic strength of 0.02 mol/dm³; pH 4.0±0.1; temperature (298±0.5) K; time of adsorption 1 h; mixing speed 120 rpm.)

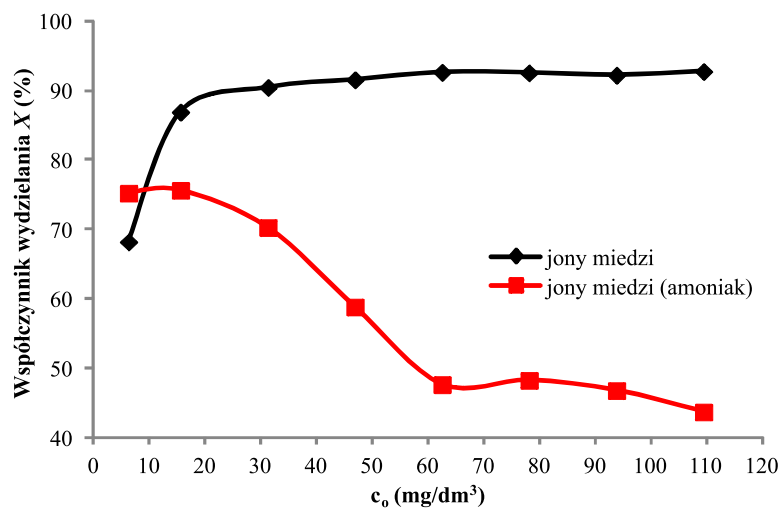
Wyznaczony stopień oczyszczenia roztworów z jonów Cu^{2+} za pomocą jonitu S920 zobrażowano na rysunku 2. Natomiast wyniki otrzymane dla sorbentu naturalnego przedstawiono na rysunku 3. Uzyskane dane eksperymentalne zestawiono w tabeli 1.

Otrzymane wyniki potwierdzają, że w badanym zakresie stężeń, zastosowane jonity skutecznie usuwają jony Pb^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} z roztworów wodnych, podobnie łuszczyzny słonecznika eliminują jony Pb^{2+} i Cd^{2+} .

W przypadku jonitu C160 największe wartości współczynnika wydzielania osiągnięto dla jonów ołowiu. Wyniosły one odpowiednio od 99,8% do 99,9% (tab. 1). Praktycznie w całym zakresie badanych stężeń jonów ołowiu wydajność procesu jest stała. Dla pozostałych roztworów proces wymiany jonowej zachodzi z wydajnością niższą, ale również wynoszącą ponad 90%. Zaobserwowano, że w zakresie badanych stężeń jonów Cd^{2+} współczynnik wydzielania waha się od około 92 do około 98%. Podobnie zachowują się jony Cu^{2+} , dla których wydajność sorpcji mieści się w przedziale od ok. 92 do 95,5% (tab. 1).

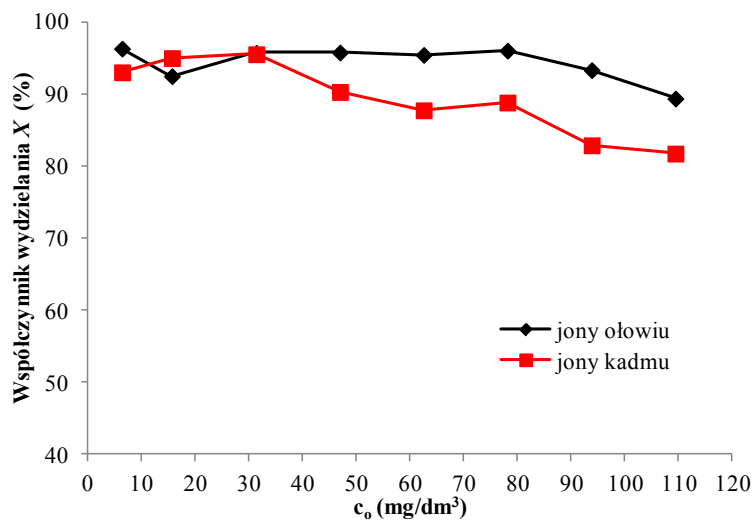
Dla jonitu chelatującego S920 i jonów Cu^{2+} nieskompleksowanych, począwszy od stężeń 15,6 mg/dm³, wydajność procesu jest wyższa niż 90%. Dla roztworów zawierających amoniak stopień oczyszczenia jest znacznie niższy (tab. 1). Zaobserwowano także, że wraz ze wzrostem stężenia jonów Cu^{2+} w roztworze maleje współczynnik wydzielania. Zastosowanie amoniaku jako czynnika kompleksującego nie poprawia zdolności jonowymiennych jonitu S920 w stosunku do jonów miedzi.

Łuszczyzny słonecznika są najbardziej skuteczne w przypadku usuwania jonów Pb^{2+} . Współczynnik wydzielania jonów Pb^{2+} mieści się granicach od około 89 do około 96%.



Rys. 2. Wpływ stężenia wyjściowego roztworów na proces wymiany jonowej jonów Cu^{2+} na jonicie S920 w obecności wody destylowanej i amoniaku (masa jonitu 0,5 g; pH $4,0 \pm 0,1$; temperatura $(298 \pm 0,5)$ K; czas 1 h; szybkość mieszania 120 obrotów/min.)

Fig. 2. The influence of the solutions initial concentration on the process of ion exchange of Cu^{2+} ions on the ion exchange resin S920 in the present of distilled water and ammonia (weight of the ion exchange resin 0.5 g; pH 4.0 ± 0.1 ; temperature (298 ± 0.5) K; time of adsorption 1 h; mixing speed 120 rpm.)



Rys. 3. Wpływ stężenia wyjściowego roztworów na proces sorpcji jonów Pb^{2+} i Cd^{2+} na łuszczykach słonecznika (masa sorbentu 0,5 g; siła jonowa $0,02 \text{ mol/dm}^3$; pH $4,0 \pm 0,1$; temp. $(298 \pm 0,5)$ K; czas 1 h; szybkość mieszania 120 obrotów/min.)

Fig. 3. The influence of the solutions initial concentration on the process of sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions on the sunflower hulls (weight of the ion exchange resin 0.5 g; ionic strength of 0.02 mol/dm^3 ; pH 4.0 ± 0.1 ; temperature (298 ± 0.5) K; time of adsorption 1 h; mixing speed 120 rpm.)

TABELA 1. Zależność współczynnika wydzielania w zależności od stężenia wyjściowego jonów Pb²⁺, Cd²⁺ i Cu²⁺ w roztworze dla badanych jonitów i łuszczyń słonecznika

TABLE 1. Dependence of the degree of purification of the solutions as a function of the initial concentration of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ions in solution for studied ion exchange resins and sunflower hulls

Stężenie wyjściowe metalu, c ₀ [mg/dm ³]	Współczynnik wydzielania X (%)						
	jonit C160			jonit S920		łuszczyń słonecznika	
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cu ²⁺	Cu ²⁺ (amoniak)	Pb ²⁺	Cd ²⁺
6,3	99,9	92,4	92,4	77,2	75,2	96,3	93,0
15,6	99,8	96,7	94,6	89,9	75,6	92,5	95,0
31,3	99,8	97,7	94,1	90,4	70,3	95,7	95,5
46,9	99,9	95,3	93,3	91,5	58,8	95,8	90,3
62,5	99,9	93,8	95,5	92,6	47,7	95,4	87,8
78,1	99,9	95,2	92,6	92,5	48,3	96,0	88,8
93,8	99,8	93,6	93,9	92,2	46,8	93,3	82,9
109,4	99,8	95,2	94,5	92,8	43,7	89,4	81,8

Masa sorbentu 0,5 g; pH 4,0±0,1; temp. (298±0,5) K; czas 1 h; szybkość mieszania 120 obrotów/min

Z porównania otrzymanych danych wynika, że łuszczyń słonecznika mogą być materiałem konkurencyjnym dla badanych żywic syntetycznych.

2.2. Interpretacja wyników sorpcji badanych jonów w oparciu o model adsorpcji Langmuira

Proces usuwania jonów Pb²⁺, Cd²⁺ i Cu²⁺ za pomocą jonitu C160 i S920 oraz łuszczyń słonecznika zinterpretowano na podstawie popularnego modelu izotermy adsorpcji Langmuira.

Teoria Langmuira zakłada, że powierzchnia adsorbentu jest homogeniczna. Zachodzi adsorpcja zlokalizowana, czyli cząsteczka nie może swobodnie się przemieszczać po powierzchni. Oddziaływania boczne między zaadsorbowanymi cząsteczkami nie mają znaczenia. Jest to zatem adsorpcja monowarstwowa (Bansal i Goyal 2009; Bożęcka 2013).

Model Langmuira opisany jest następującym równaniem:

$$Q = \frac{q_{\max} b \cdot c_{eq}}{(1 + b \cdot c_{eq})} \quad (3)$$

gdzie:

- q_{\max} – parametr Langmuira [mg/g],
- b – stała Langmuira [dm³/mg].

Parametr q_{\max} oznacza maksymalną pojemność sorpcyjną sorbentu, czyli maksymalną ilość jonów metalu potrzebną do wypełnienia monowarstwy (Han i in. 2005). Z kolei stała b reprezentuje energię adsorpcji. Jest to parametr bardzo przydatny, ponieważ określa powinowactwo sorbentów do usuwanej substancji. Im większa jest jego wartość, tym większe jest powinowactwo i tym bardziej stromy przebieg ma izoterma Langmuira. Zasadniczo

dobry sorbent powinien charakteryzować się dużą wartością zarówno parametru q_{max} , jak i b (Meena i in. 2008; Bożęcka 2013).

Współczynniki q_{max} i b występujące w równaniu Langmuira wyznacza się na podstawie liniowej postaci izotermy:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{q_{max}b} \cdot \left(\frac{1}{c_{eq}} + b \right) \quad (4)$$

Współczynniki q_{max} i b izotermy Langmuira dla badanych jonów na jonicie C160, S920 i łuszczykach słonecznika obliczono w oparciu o jej liniową postać (wzór 4). Wartości tych współczynników wraz z niepewnościami oraz wartości współczynników korelacji R zestawiono w tabeli 2.

TABELA 2. Współczynniki izoterm Langmuira i ich niepewności otrzymane dla jonów Pb^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} na jonicie C160, S920 i łuszczykach słonecznika

TABLE 2. Langmuir isotherms coefficients and their uncertainty obtained for Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions on the ion exchange resins C160, S920 and sunflower hulls

Sorbenty	Badany jon	q_{max} [mg/g]	Δq_{max} [mg/g]	b [dm ³ /mg]	Δb [dm ³ /mg]	R
C160	Pb^{2+}	112,2	2,2	1,437	0,002	0,9878
	Cd^{2+}	31,8	0,7	0,2348	0,0002	0,8282
	Cu^{2+}	468,4	9,4	0,0071	0,00001	0,9856
S920	Cu^{2+}	412,9	2,1	0,0062	0,0004	0,9937
	Cu^{2+} (amoniak)	13,8	0,2	0,0478	0,0005	0,9931
Łuszczyzny słonecznika	Pb^{2+}	36,9	0,8	0,1512	0,0002	0,9740
	Cd^{2+}	19,9	0,5	0,2264	0,0002	0,9869

Zgodnie z tabelą 2 dla każdego badanego sorbentu pojemność sorpcyjna wzrasta, aż do osiągnięcia wysycenia i stanu równowagi. Największą ilość ołowiu i miedzi wydzieloną w momencie osiągnięcia stanu wysycenia, czyli największą wartość parametru q_{max} , otrzymano dla jonitu C160. Wyniosła ona odpowiednio 112,2 mg/g i 468,4 mg/g. Największe powinowactwo do jonów Pb^{2+} (określane przez parametr b) również wykazuje jonit C160. W jego przypadku wartość współczynnika b wyniosła 1,437 dm³/mg. Dla jonów Cu^{2+} powinowactwo jest porównywalne dla obu żywic jonowymiennych.

W przypadku jonów kadmu wartość parametru q_{max} jest również wyższa dla żywicy jonowymiennej C160. Natomiast powinowactwo jonitu i łuszczynek słonecznika do jonów Pb i Cd jest porównywalne (tab. 2).

Zdolności sorpcyjne łuszczynek słonecznika w stosunku do jonów Pb^{2+} i Cd^{2+} okazały się niższe niż w przypadku żywicy C160, ale mimo to uzyskane wyniki są zadawalające i potwierdzają ich przydatność do usuwania jonów tych metali z roztworów wodnych. Ponadto sorbenty naturalne są tanimi i ogólnodostępnymi materiałami. Stanowią zatem dużą konkurencję dla metod konwencjonalnych, m.in. dla procesu wymiany jonowej na żywicach syntetycznych.

Wnioski

Na podstawie przedstawionych badań można wysunąć następujące wnioski:

- jonity C160 i S920 oraz łuszczyzny słonecznika są skutecznymi wymiennicami badanych jonów metali dwuwartościowych, takich jak Pb, Cd i Cu;
- w przebadanym zakresie stężeń największy stopień wydzielania w/w jonów z roztworów wodnych wyniósł od około 77% do ponad 99% (tab. 1);
- największym stopniem wydzielania charakteryzują się jony ołowiu, ponad 99% w całym badanym zakresie stężeń (tab. 1 i rys. 1);
- na podstawie interpretacji współczynników równania Langmuira wynika, że badane jonity charakteryzują się największymi zdolnościami sorpcyjnymi w stosunku do jonów miedzi (wartość parametru q_{max} wyniosła około 468,4 mg/g dla jonitu C160) (tab. 2);
- największą wartość powinowactwa (wartość współczynnika b) osiągnięto również dla jonitu C160 i jonów ołowiu (ok. 1,44 dm³/mg) (tab. 2);
- zastosowanie amoniaku jako czynnika kompleksującego jony Cu²⁺ nie wpływa na zdolności jonowymienne jonitu chelatującego S920;
- sorbenty naturalne są konkurencyjnymi materiałami dla żywic syntetycznych, ponieważ są tanie i ogólnodostępne. Ich zaletą jest możliwość zwiększania zdolności sorpcyjnej poprzez modyfikację powierzchni.

Literatura

- Alvarez i in. 2007 – Alvarez, M.T., Crespo, C. i Mattiasson, B. 2007. Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulphide from the utilization of volatile fatty acids. *Chemosphere* 66, s. 1677–1683.
- Anielak, A.M. 2000. *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 336 s.
- Apiratikuł, R. i Pavasant, P. 2008. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology* 99, s. 2766–2777.
- Bansal, R.Ch. i Goyal, M. 2009. *Adsorpcja na węglu aktywnym*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 480 s.
- Beauvais, R.A. i Alexandratos, S.D. 1998. Polymer supported-reagents for the selective complexation of metal ions: an overview. *Reactive Functional Polymers* 36(2), s. 113–123.
- Bożęcka, A. 2013. *Usuwanie jonów metali toksycznych z roztworów wodnych za pomocą odpadów organicznych*. Praca doktorska. Kraków: AGH, 194 s.
- Blázquez i in. 2011 – Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G. i Calero, M. 2011. Batch biosorption of lead(II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal* 168, s. 170–177.
- Charemntanyarak, L. 1999. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology* 39, s. 135–138.
- Chen i in. 2009 – Chen, Q.Y., Luo, Z., Hills, C., Xue, G. i Tyrer, M. 2009. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Research* 43, s. 2605–2614.
- Dąbrowski i in. 2006 – Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P. i Barczak, M. 2006. Selekttywne usuwanie jonów metali ciężkich z wód oraz ścieków przemysłowych poprzez wymianę jonową. *Przemysł Chemiczny* 3, s. 232–241.
- Diamond Shamrock Co. 1980. Duolite CS-346 Technical Sheet, Cleveland, OH.
- Farinella i in. 2007 – Farinella, N.V., Matos, G.D. i Arruda, M.A.Z. 2007. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. *Bioresource Technology* 98, s. 1940–1946.

- Ferreira i in. 1998 – Ferreira, L.M., Loureiro, J.M. i Rodrigues, A.E. 1998. Sorption of metals by an amidoxime chelating resin. Part I: Equilibrium. *Separation Science and Technology* 33 (2), s. 1585–1604.
- Floriańczyk, Z. i Penczek, S. 1998. *Chemia polimerów*. T. III. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 254 s.
- Gupta i in. 2009 – Gupta, S., Kumar, D. i Gaur, J.P. 2009. Kinetic and isotherm modeling of lead(II) sorption onto some waste plant materials. *Chemical Engineering Journal* 148, s. 226–233.
- Han i in. 2005 – Han, R., Zhang, J., Zou, W., Shi, J. i Liu, H. 2005. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff. *Journal of Hazardous Materials* 125, s. 266–271.
- Koeckemoer, L.R. 2000. Use of Supported Liquid Membranes for Sulfate Extraction from Acidic Wastewaters. *Separation Science Technology* 35 (8), s. 1233–1245.
- Kolarz i in. 1994 – Kolarz, B.N., Jezierska, J., Bartkowiak, D. i Gontarczyk, A. 1994. Acrylic resins with complexes of guanidyl groups and copper(II). *Reactive Polymers* 23, s. 53–61.
- Kurniawan i in. 2006 – Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Wai-Hung, L. i Sandhya, B. 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal* 118, s. 83–98.
- María i in. 2006 – María, M., Nùria, M., Soraya, H., Nùria, F., Isabel, V. i Jordi, P. 2006. Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials* 133, s. 203–211.
- Meena i in. 2008 – Meena, A.K., Kadirvelu, K., Mishraa, G. K., Rajagopal, C. i Nagar, P. N. 2008. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk. *Journal of Hazardous Materials* 150, s. 619–625.
- Minczewski i in. 1987 – Minczewski, J., Chwastowska, J. i Dybczyński, R. 1987. *Analiza śladowa*. Warszawa: WNT, 567 s.
- Monser, L. i Adhoum, N. 2002. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium, and cyanide from wastewater. *Separation and Purification Technology* 26, s. 137–146.
- Narębska, A. red. 1997. *Membrany i membranowe techniki rozdzielania*. Toruń: Wydawnictwo UKM, 466 s.
- Naushad, M. 2009. Inorganic and Composite Ion Exchange Materials and their Applications. *Ion Exchange Letters* 2, s. 1–14.
- Panda i in. 2006 – Panda, G.C., Das, S.K., Chatterjee, S., Maity, P.B., Bandopadhyay, T.S. i Guha, A.K. 2006. Adsorption of cadmium on husk of lathyrus sativus: physic-chemical study. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 50, s. 49–54.
- Pawłowski, L. i Hefty, J. 1978. Metody jonitowe w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków. [W:] Machalski, A. red. *Wodociągi i kanalizacja (Nowa Technika w Inżynierii Sanitarnej; 9)*. Warszawa: Arkady, 330 s.
- Pavasant i in. 2006 – Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S. i Marhaba, T.F. 2006. Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology* 97, s. 2321–2329.
- Rozporządzenie MŚ 2014. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800).
- Rozporządzenie MZ 2015. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13.11.2015 w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2015 poz. 1989).
- Qaiser i in. 2009 – Qaiser, S., Saleemi, A.R. i Umar, M. 2009. Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves: Batch and column study. *Journal of Hazardous Materials* 166, s. 998–1005.
- Qi, B.C. i Aldrich, C. 2008. Biosorption of heavy metals from aqueous solution with tobacco dust. *Bioresource Technology* 99, s. 5595–5601.
- Saeed i in. 2009 – Saeed, A., Iqbal, M. i Höll, W.H. 2009. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cd²⁺ removal from aqueous solution by mungbean husk. *Journal of Hazardous Materials* 168, s. 1467–1475.
- Sanak-Rydlewska, S. i Zięba, D. 2000. Application of Non-Exchange and Extraction Methods for Removing Metal Ions from Waste Water. *5-th International Conference on Environmental and Mineral Processing*. Ostrava, 22–24 czerwca 2000, s. 855–861.
- Sanak-Rydlewska, S. 2007. Eliminacja jonów ołowiu za pomocą sorbentów naturalnych. Międzynarodowa Konferencja nt.: *Zarządzania środowiskiem w aspekcie zrównoważonego rozwoju terenów uprzemysłowionych*, Szczyrk, 20–22 marca 2007, s. 115–25.
- Sulaymon i in. 2009 – Sulaymon, A., Abid, B. A. i Al-Najar, J. A. 2009. Removal of lead copper chromium and cobalt ions onto granular activated carbon in batch and fixed-bed adsorbers. *Chemical Engineering Journal* 155, s. 647–653.
- Sari, A. i Tuzen, M. 2008. Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. *Journal of Hazardous Materials* 152, s. 302–308.

- Szymanowski, J. 1990. *Ekstrakcja miedzi hydroksyoksymami*. Wyd. 1, Warszawa – Poznań: Wydawnictwo Naukowe PWN, 304 s.
- Szymanowski, J. 1994. Procesy technologiczne ekstrakcji metali. *Rudy i Metale Nieżelazne* 6, s. 147–151.
- Tajar i in. 2009 – Tajar, A. F., Kaghazchi, T. i Soleimani, M. 2009. Adsorption of cadmium from aqueous on sulfurized activated carbon prepared from nut shells. *Journal of Hazardous Materials* 165, s. 1159–1164.
- Tünay, O. i Kaldasli, N.I. 1994. Hydroxide precipitation of complexed metals. *Water Research* 28(10), s. 2117–2124.
- Uluozlu i in. 2008 – Uluozlu, O. D., Sari, A., Tuzen, M. i Soylak, M. 2008. Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass. *Bioresource Technology* 99, s. 2972–2980.