



Piotr KASPRZYK*, Stanisława SANAK-RYDLEWSKA**

Metody usuwania jonów kadmu i ołowiu z roztworów wodnych

Streszczenie: W pracy zostaną przedstawione metody eliminacji jonów kadmu i ołowiu z roztworów wodnych. Wśród nich wymiana jonowa staje się coraz popularniejszą metodą usuwania zanieczyszczeń ze ścieków przemysłowych. Za tą metodą przemawiają: prostota procesu, niska energochłonność oraz możliwość selektywnego rozdzielenia zanieczyszczeń. Wymieniacz jonowy używany w procesie można wielokrotnie stosować, bowiem można go poddawać regeneracji. Stosowanie kolumn jonowymiennych umożliwia także budowę modułową linii technologicznej oczyszczania ścieków oraz szybką wymianę modułów według potrzeb technologicznych i składu ścieków. Wymianę jonową można rozpatrywać jako proces membranowy, gdzie membraną jest powierzchnia ziarna – będąca selektywnie przepuszczalną dla wymienianych jonów. W artykule przedstawiono badania laboratoryjne dotyczące wpływu wybranych parametrów procesu na wydajność wymiany jonowej dla jonów kadmu i ołowiu. Pierwiastki te według polskiego prawodawstwa uznane są za substancje szczególnie szkodliwe i mają działanie rakotwórcze i mutagenne. Najwyższa koncentracja tych pierwiastków występuje na terenach uprzemysłowionych oraz na terenach miejskich. Mogą one pochodzić z przemysłu metalurgicznego, produkcji baterii i akumulatorów, ze spalania paliw kopalnych lub produkcji tworzyw sztucznych. Emisja kadmu i ołowiu do środowiska wodnego odbywa się poprzez odprowadzanie wód kopalnianych czy ścieków z przemysłu hydrometalurgicznego lub z galwanizerni. Badania własne wskazują, że eliminacja jonów Pb i Cd najkorzystniej zachodzi w roztworach o pH około 4 i utrzymuje się na wysokim poziomie w zakresie kwaśnego środowiska. Jonit Purolite C-160 umożliwia osiągnięcie współczynnika wydzielania (X) około 99% dla kadmu – tabela 1, natomiast współczynnik ten dla jonów ołowiu nie przekracza 97% – tabela 2.

Słowa kluczowe: wymiana jonowa, jony kadmu, jony ołowiu, Purolite C160

Methods of cadmium and lead ions removal from aqueous solutions

Abstract: This article presents the methods of cadmium and lead ions removal from aqueous solutions. The ion exchange method is becoming a more and more popular method of removing impurities from wastewater. The main advantages of this method are: process simplicity, low energy consumption and the possibility of the selective separation of pollutants. The ion exchanger used in the process could be regenerated, therefore, it could be used repeatedly. The use of ion-exchange columns also allows for the modular construction of the process line and the rapid replacement of modules according to the technological needs and composition of the wastewater.

* Mgr inż., ** prof. dr hab., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; e-mail: ssanak@agh.edu.pl

Ion exchange can be seen as a membrane process in which the grain surface acts as a membrane – which is selectively permeable to the exchanged ions. The article presents laboratory studies on the influence of the ion exchange process parameters on the efficiency of cadmium and lead ion exchange. These elements are suspected of carcinogenicity and teratogenicity, and according to Polish Legislation, are considered to be harmful substances. The highest concentration of these elements occurs in industrialized areas and in urban areas. They may come from the hydrometallurgical industry, the production of batteries and accumulators from the burning of fossil fuels and the production of plastics. The emission of cadmium and lead into the aquatic environment is done through the discharge the mine water and wastewater from the hydrometallurgical industry and from electroplating. Experiments show that the elimination of Pb and Cd ions preferably occurs in aqueous solutions with a pH around 4. Ion exchange resin Purolite C-160 allows a removal coefficient (X) in the range of about 99% for cadmium to be achieved – Table 5.1, while the same coefficient for lead ions does not exceed 97% – Table 5.2.

Keywords: ion exchange process, cadmium ions, lead ions, Purolite C160

Wprowadzenie

Kadm jest substancją szczególnie szkodliwą dla środowiska zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z 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 (Bonda i in. 2007). W związku z tym dla większości gałęzi przemysłu chemicznego maksymalna wartość średniego dobowego stężenia kadmu w ściekach nie powinna przekraczać $0,4 \text{ mg Cd/dm}^3$, a maksymalna wartość średniego stężenia kadmu w ściekach obliczana na okres jednego miesiąca nie może przekraczać $0,2 \text{ mg Cd/dm}^3$. Dla pozostałych gałęzi przemysłu te wartości są niższe i zazwyczaj nie przekraczają $0,1 \text{ mg Cd/dm}^3$. W wodzie do picia dopuszczalne stężenie nie może przekraczać $5 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ (Dz.U., z 2014 r., poz. 1800; Dz.U., z 2015 r., poz. 1989).

Podwyższona koncentracja kadmu w atmosferze występuje na terenach uprzemysłowionych (nawet do $0,6 \text{ }\mu\text{g/m}^3$) i miejskich (do $0,05 \text{ }\mu\text{g/m}^3$). Może on pochodzić z przemysłu metalurgicznego, ze spalania węgla, olejów lub tworzyw sztucznych (Ostrowska 2008; Czeczot i in. 2010). Kadm jest bardzo szkodliwy dla organizmów żywych. Dostaje się drogami: oddechową (aż do 40%), pokarmową i częściowo dermalną (Seńczuk 2005). W znacznym stopniu na kadm narażeni są palacze tytoniu. Człowiek wypalając 20 papierosów dziennie absorbuje nawet do $3 \text{ }\mu\text{g}$ kadmu (Bonda i in. 2007).

W pożywieniu kadm znajduje się w produktach pochodzenia węglanowego i białkowego, chociaż w nich akumulacja nie przekracza 10% (Czeczot i in. 2010). Jako pierwiastek dwuwartościowy jego wchłanianie do jelita cienkiego i krwioobiegu jest utrudnione przez zawarte w pożywieniu takie metale, jak: Zn, Ca, Mg, Fe czy Cu (Seńczuk i in. 2007; Czeczot i in. 2010). Wypieranie przez kadm m.in. wymienionych pierwiastków skutkuje zmianą metabolizmu białek, hamuje aktywność enzymów, zaburza działanie nerek, prowadzi do osłabienia struktury kości (Seńczuk i in. 2007). Kumulacja kadmu w organizmie jest hamowana przez białko – metalotioneinę, która łatwo przyłącza jony metali i tworzy mniej toksyczne kompleksy. Jednakże zbyt duża kumulacja kadmu prowadzi do stanów nowotworowych (Bonda i in. 2007). Najbardziej są narażone na ujemny jego wpływ wątroba i nerki, w dalszej perspektywie także ośrodkowy układ nerwowy (OUN), kości, włosy (Czeczot i in. 2010).

Kadm długotrwale oddziaływujący na organizm wywołuje schorzenia nowotworowe głównie płuc, nerek, trzustki (Czeczot i in. 2010; Seńczuk i in. 2007). Według Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem pierwiastek ten jest umieszczony w grupie o epide-

miologicznie udowodnionym działaniu rakotwórczym. Poza tym kadm wykazuje zdolność w organizmie człowieka do stanów zapalnych układu oddechowego, nerek, czy wątroby.

Ołów podobnie jak kadm przyczynia się także do zmian miażdżycowych oraz niekorzystnych przemian w układzie odpornościowym (Skoczyńska i in. 2002). Kadm jest w środowisku równie niepożądanym pierwiastkiem jak ołów. Na przykład do organizmu człowieka dostaje się ołów drogą inhalacyjną i pokarmową (Seńczuk 2005). Ołów w organizmie gromadzi się głównie w wątrobie i krwi, natomiast inhalacyjnie wchłaniany jest przez pęcherzyki płucne i zakłóca prawidłowe funkcjonowanie układu krążenia. Na organizmy żywe związki ołowiu oddziałują kancerogennie i mutagennie oraz mają zdolność gromadzenia się przez długi okres czasu. Szczególne niebezpieczeństwo stanowi dla kobiet ciężarnych, bo łożysko matki nie jest ochronną barierą dla transportu tego pierwiastka (Krzywy i in. 2010). Wykazano, że nagromadzenie tego pierwiastka występuje w organizmie dziecka jeszcze przed jego urodzeniem, a to może być powodem wystąpienia wad rozwojowych, a nawet poronień (Durska 2001). Ołów jest niebezpieczny dla osób dorosłych. Jego nagromadzenie w organizmie powoduje dysfunkcję wielu narządów, m.in.: układów nerwowego i krwionośnego, sercowo-naczyniowego, odpornościowego oraz moczowego (Krzywy i in. 2010; Seńczuk 2005). Zatrucie ołowiem prowadzi w wielu przypadkach do uszkodzenia szpiku kostnego (Krzywy i in. 2010; Skoczyńska i in. 2007). Najwyższe dopuszczalne stężenie ołowiu wprowadzane do środowiska naturalnego nie może przekraczać $0,1 \text{ mg/dm}^3$ (dotyczy ścieków przemysłowych np. ciepłowniczych), natomiast dla pozostałych ścieków $0,5 \text{ mg/dm}^3$ (Dz.U. z 2009 r., Nr 27, poz. 169). Dopuszczalna zawartość ołowiu w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi nie powinna przekraczać $0,01 \text{ mg/dm}^3$.

1. Sposoby usuwania jonów kadmu i ołowiu z roztworów wodnych

Metale toksyczne występujące w roztworach wodnych w stężeniach ponadnormatywnych mogą być eliminowane różnymi metodami chemicznymi lub fizykochemicznymi, których dobór jest zależny głównie od ich stężenia.

Często stosuje się metodę strącania w postaci trudno rozpuszczalnych osadów. Takimi formami dotyczącymi kadmu mogą być wodorotlenek lub siarczek, z uwagi na stosunkowo korzystną wartość iloczynu rozpuszczalności dla wymienionych form. Dla $\text{Cd}(\text{OH})_2$ wartość $\text{pK} = 13,6$, natomiast dla CdS wartość $\text{pK} = 25,8$ (Galus 1996). Kierując się tymi wartościami można dobierając odpowiednio parametr pH środowiska wydzielić kadm z roztworu wodnego lub ze ścieków strącając go z dużą wydajnością i selektywnością za pomocą np. wodorotlenku wapnia (Charentanyarak 1999). Znacznie niższą rozpuszczalnością niż wodorotlenki charakteryzują się siarczki kadmu. Do wytrącenia można zastosować roztwory rozpuszczalnych siarczków, np. sodu, amonu lub siarkowodoru (Minczewski i Marczenko 2008; Ibid 2005). Podobną analizę usuwania jonów ołowiu w postaci osadów wodorotlenku lub siarczku można zastosować kierując się wartościami $\text{pK} = 16,1$ dla $\text{Pb}(\text{OH})_2$ oraz $\text{pK} = 27,5$ dla siarczku ołowiu (Inczeny 1979). Należy pamiętać, że efektywność procesu wytrącania wodorotlenków rośnie ze wzrostem pH. Wyjątkiem są wodorotlenki o charakterze amfoterycznym, które w środowisku alkalicznym przechodzą w formy rozpuszczalne (Charentanyarak 1999; Inczeny 1979; Minczewski i Marczenko 2008). Siarczki metali charakteryzują się dużo niższą rozpuszczalnością niż wodorotlenki i nie wykazują właści-

wości amfoterycznych. To stwarza większe możliwości ich rozdziału w szerszym zakresie pH środowiska, przy zwiększonej selektywności i wydajności procesu (Minczewski i Marczenko 2008).

Innym konkurencyjnym sposobem rozdziału jonów metali toksycznych jest adsorpcja (Pigoń i Ruziewicz 1993; Bielański 2006). Proces ten polega na zagęszczaniu na fazie stałej (lub ciekłej) składnika (-ów) wskutek oddziaływań fizycznych lub chemicznych (reakcji). W zależności od charakteru oddziaływań między fazami wyróżnia się adsorpcję fizyczną i chemisorpcję (Pigoń i Ruziewicz 1993). Zasadnicza różnica między tymi rodzajami adsorpcji polega na mechanizmie oddziaływania między fazami biorącymi udział w procesie i stanowi przedmiot licznych opracowań (Pigoń i Ruziewicz 1993; Bansal i Goyal 2009). Rolę adsorbentów mogą pełnić ciała stałe wykazujące dużą powierzchnię właściwą. Do nich należą substancje naturalne (np. pumeks), lub substancje modyfikowane (np. sadza, węgle aktywne), bądź substancje preparowane np. jonity syntetyczne (Bansal i Goyal 2009; Sanak-Rydlewska 2008). Surowcem wyjściowym do otrzymania węgla może być biomasa lub odpady organiczne, które poddane aktywacji fizycznej lub chemicznej wykazują doskonałe zdolności sorpcyjne (Bansal i Goyal 2009; Gała i Sanak-Rydlewska 2011a, 2011b; Bożęcka 2013) w odniesieniu do eliminacji jonów metali toksycznych.

Jak wynika z tego krótkiego przeglądu, istnieje wiele metod usuwania jonów metali toksycznych z roztworów wodnych. Wśród nich ważne miejsce zajmują jonity (sorbenty jonowymienne). Bardzo korzystną ich właściwością jest to, że po procesie wymiany jonit może być skierowany do regeneracji i do ponownego (często wielokrotnego) zastosowania w procesie wymiany (Sanak-Rydlewska 2008; Bożęcka i in. 2013; Kasprzyk 2014).

2. Cel badań

Celem pracy było określenie warunków wymiany jonowej na jonicie C 160 dla wodnych roztworów monoskładnikowych zawierających jony kadmu i ołowiu, o stężeniach początkowych w zakresie od około 6 do 110 mg/dm³.

3. Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań był jonit Purolite C160. Jest to silnie kwaśny kationit zawierający grupy sulfonowe (-SO₃H), pracujący w cyklu sodowym. Struktura matrycy polimerowej jonitu oparta jest na polistyrenie usieciowanym diwinylobenzenem (Materiały informacyjne firmy Purolite).

Materiałem badawczym były roztwory wodne sporządzone z Cd(NO₃)₂ lub z Pb(NO₃)₂ o czystości cz.d.a produkcji POCH Gliwice w wodzie destylowanej o przewodnictwie 12–14 μS/cm. Stężenie jonów metali w roztworach wynosiło od ok. 6 do 110 mg/dm³. Wskaźnik pH roztworów regulowano za pomocą 0,02 molowego roztworu HNO₃ lub 0,02 M KOH. Badania wykonano przy stałej sile jonowej równej 0,02 mol/dm³, którą regulowano za pomocą 0,04-molowego roztworu KNO₃.

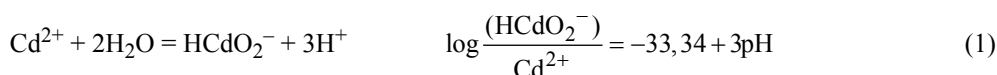
Doświadczenia sorpcji wykonano metodą statyczną z użyciem mieszadła mechanicznego. Próbkę o objętości 100 cm³ wraz z naważką jonitu umieszczano na łaźni wodnej

termostatowanej w stałej temperaturze $298 \pm 1\text{K}$ i roztwór termostatowano przez 15 minut. Badany roztwór mieszano przez 60 minut za pomocą mieszadła mechanicznego z prędkością 120 obrotów na minutę. Roztwór z jonitu przesączano w celu usunięcia cząstek stałych, a następnie kierowano do analizy chemicznej. Oznaczenia stężenia jonów kadmu wykonywano metodą kulometrii przepływowej przy użyciu aparatury Eca-Flow 150 GLP firmy Pol-Eco. Dla każdej próbki pomiar wykonywano co najmniej trzykrotnie, a podane wartości w tabelach są średnią arytmetyczną z otrzymanych wartości. Wyniki otrzymane w badaniach przedstawiono w tabelach 1–2 oraz graficznie na rysunkach 1–4.

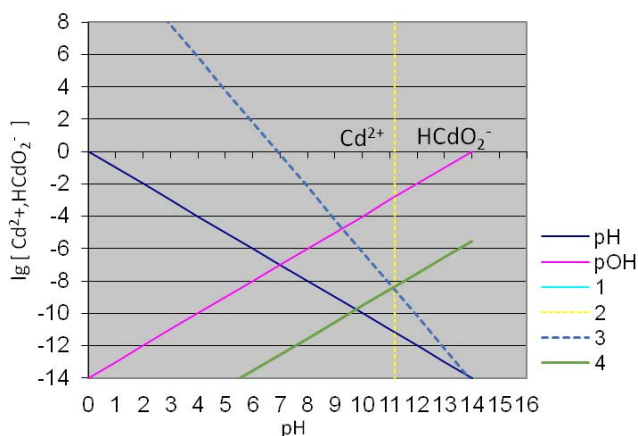
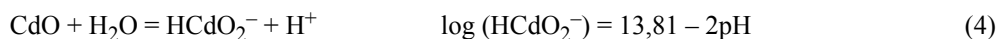
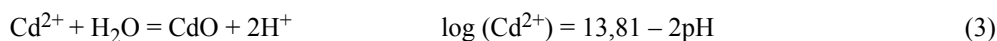
4. Omówienie wyników

4.1 Formy występowania jonów kadmu w roztworach wodnych

Na rysunku 1 przedstawiono zakres występowania form jonów kadmu w roztworach wodnych w zależności od pH. Diagram wykreślono na podstawie podanych poniżej równań 1–4 (Galus 1996; Pourbaix 1966).



$$\text{Cd}^{2+}/\text{HCdO}_2^- = 9,34 \quad (2)$$



Rys. 1. Wykres występowania form jonowych kadmu w zależności od pH

Fig. 1. Diagram of cadmium ions forms according to the solutions' pH

4.2. Formy występowania jonów ołowiu w roztworach wodnych

Ołów w roztworach wodnych może występować w postaci następujących form jonowych: Pb^{2+} , HPbO_2^- , PbO_3^{2-} , PbO_4^{4-} , PbO_3^{2-} . Warunki ich powstawania obrazują poniższe równania 5–14 (Pourbaix 1966).

$$\log \frac{(\text{HPbO}_2^-)}{\text{Pb}^{2+}} = -28,02 + 3\text{pH} \quad (5)$$

$$\text{Pb}^{2+}/\text{HPbO}_2^- = 9,34 \quad (6)$$

$$\text{Pb}^{4+}/\text{PbO}_3^{2-} = 3,84 \quad (7)$$

$$\text{PbO}_3^{2-}/\text{PbO}_4^{4-} = 20,44 \quad (8)$$

$$\text{Pb}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2^{2+} + 6\text{H}^+ \quad \log \frac{(\text{PbO}_4^{4-})}{\text{PbO}_3^{2-}} = -40,87 + 2\text{pH} \quad (9)$$

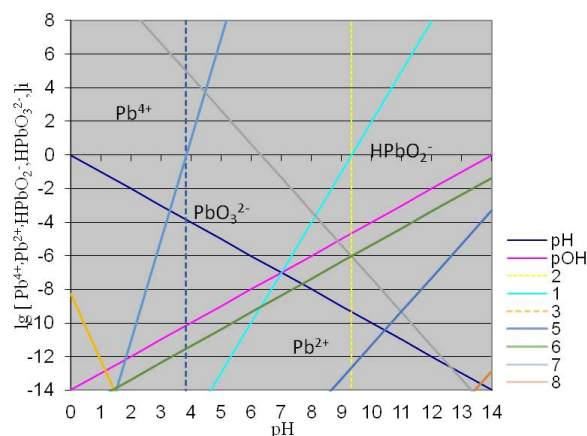
$$\text{PbO}_3^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_4^{4-} + 2\text{H}^+ \quad (10)$$

$$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO} + 2\text{H}^+ \quad \log (\text{Pb}^{2+}) = 12,65 - 2\text{pH} \quad (11)$$

$$\text{Pb}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ \quad \log (\text{Pb}^{4+}) = -8,26 - 4\text{pH} \quad (12)$$

$$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HPbO}_2^- + \text{H}^+ \quad \log (\text{Pb}^{4+}) = -8,26 - 4\text{pH} \quad (13)$$

$$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \quad \log (\text{PbO}_3^{2-}) = -31,32 - 4\text{pH} \quad (14)$$



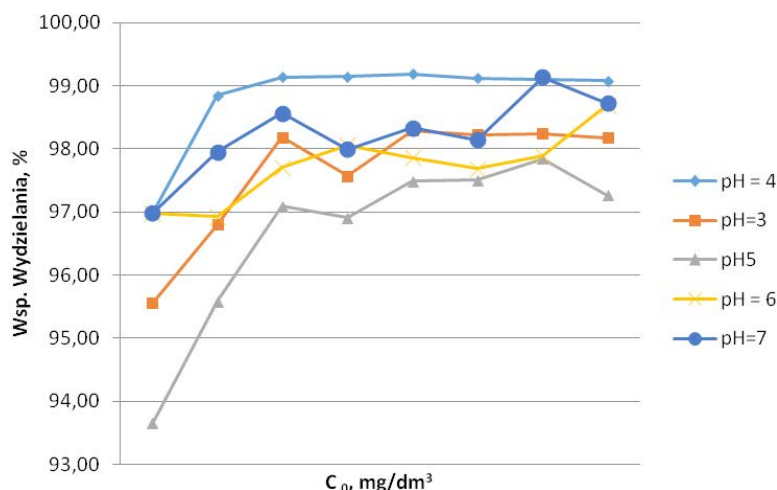
Rys. 2. Wykres występowania form jonowych ołowiu w zależności od pH

Fig. 2. Diagram of lead ions forms according to the solutions' pH

Zgodnie z powyższym wykresem jony Pb^{2+} występują poniżej $pH = 9,34$. Jednakże w roztworach rzeczywistych można zaobserwować strącanie wodorotlenków ołowiu już przy pH zbliżonym do 7.

4.3. Wpływ stężenia jonów wodorowych na współczynnik wydzielania jonów kadmu

Dla stężeń z zakresu 6–110 $mg\ Cd/dm^3$ określono zależność współczynnika wydzielania od stężenia początkowego przy różnych wartościach pH . Wartość współczynnika wydzielania (X [%]) obliczano jako stosunek stężenia jonów w eluacie po czasie t (C_t) do początkowego stężenia (C_0). Sporządzono serie roztworów w zakresie pH od 3 do 7. We wszystkich roztworach siła jonowa była stała i wynosiła $0,02\ mol/dm^3$. Wyniki doświadczeń zostały zilustrowane na rysunku 3.



Rys. 3. Wykres zależności współczynnika wydzielania, X [%] od stężenia początkowego kadmu – C_0 [$mg\ Cd/dm^3$] z roztworów w zakresie pH 3–7 (badania własne)

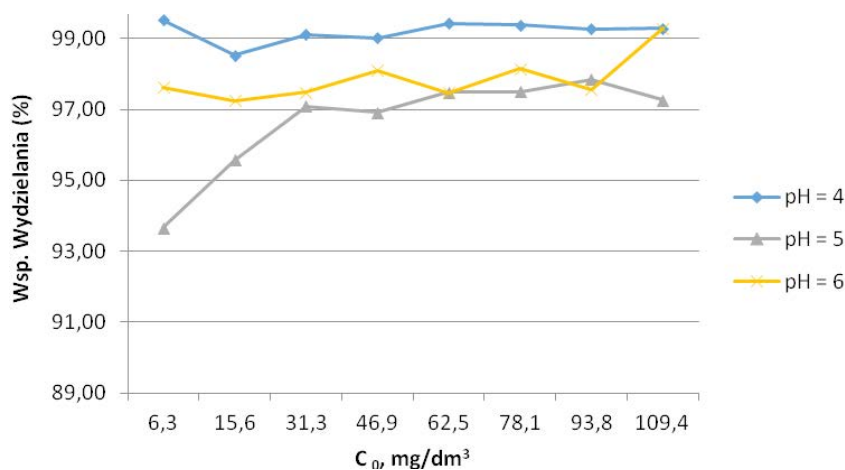
Fig. 3. Relationship diagram between X [%] and initial cadmium ions concentration C_0 [$mg\ Cd/dm^3$] in solutions with a pH range 3–7

Na podstawie powyższej zależności widoczne jest, że korzystne warunki występują dla wszystkich badanych wartości pH (rys. 3). Wykresy dla $pH = 3$ oraz dla $pH = 5$ są zbliżone pod względem kształtu do wykresu dla $pH = 4$, jednakże są przesunięte w kierunku niższych wartości współczynników wydzielania. Podwyższenie wartości pH powoduje większe zróżnicowanie wartości współczynnika wydzielania (X), co widoczne jest w postaci skoków na wykresie dla pH z zakresu 5–7. Dalsze zwiększanie wartości pH roztworów dla badanego zakresu stężeń kadmu może prowadzić do strącania kadmu w formie wodorotlenku. Z wyjątkiem stężenia $6,3\ mg\ Cd/dm^3$, przy $pH = 5$, dla wszystkich badanych roztworów, uzyskany współczynnik wydzielania wynosił powyżej 95%. Jednak najkorzystniejsze warunki wymiany jonowej otrzymano dla roztworu mocno kwaśnego, tj. przy $pH = 4,0$.

To spostrzeżenie potwierdzają także badania wykonane w zespole i opublikowane w pracach (Galus 1996; Gala 2011).

4.4. Wpływ stężenia jonów wodorowych na współczynnik wydzielania jonów ołowiu

Dla przygotowanych roztworów z zakresu stężeń 6–110 mg Pb/dm³ wyznaczono zależność współczynnika wydzielania od stężenia początkowego przy różnych wartościach pH. Sporządzone roztwory mieściły się w zakresie pH od 4 do 6. We wszystkich roztworach siła jonowa była stała i wynosiła 0,02 mol/dm³. Wyniki doświadczeń zostały zilustrowane na rysunku 4. Stężenia końcowe większości roztworów po wymianie jonowej przy pH = 4 spełniają wytyczne odnośnie zawartości ołowiu w odprowadzanych ściekach zawarte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 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. z 2014 r., poz. 1800). W przypadku tej serii współczynnik wydzielania we wszystkich doświadczeniach wynosił ponad 99%, z wyjątkiem stężenia początkowego 15,6 mg Pb/dm³ dla którego współczynnik wydzielania wynosił powyżej 98%, co jest wynikiem bardzo dobrym. Dla serii wykonanych przy pH = 5 oraz przy pH = 6 jedynie dla najniższego stężenia początkowego udało się uzyskać wartości poniżej wartości dopuszczalnych ujętych w Rozporządzeniu (Dz.U. z 2014 r., poz. 1800). We wszystkich doświadczeniach opisywanych w tym podrozdziale wyliczony współczynnik wydzielania wynosił powyżej 90%.



Rys. 4. Wykres zależności współczynnika wydzielania [%] od stężenia początkowego [mg Pb/dm³] roztworów w zakresie pH 4–6

Fig. 4. Relationship diagram between X [%] and initial cadmium ions concentration C_0 [mg Pb/ dm³] in solutions with a pH range 4–6

4.5. Kinetyka wymiany jonów kadmu

Dla roztworów kadmu o stężeniach początkowych 15,6 mg Cd/dm³ oraz 109,4 mg Cd/dm³ oraz pH = 4 zbadano przebieg procesu sorpcji w czasie. Wyniki zestawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Zależność współczynnika wydzielania jonów kadmu X [%] z roztworu o stężeniu początkowym 15,6 [mg/dm³] oraz 109,4 [mg/dm³] na jonicie C 160 od czasu prowadzenia procesu [min.]

TABLE 1. Relationship between X [%] and time [min] of ion exchange process in 15.6 mg Cd/dm³ and 109.4 mg Cd/dm³ solutions

Stężenie początkowe 15,6 mg Cd/dm ³			Stężenie początkowe 109,4 mg Cd/dm ³	
Czas [min]	C _k [mg Cd/dm ³]	X [%]	C _k [mg Cd/dm ³]	X [%]
5	2,66	82,95	30,20	72,39
15	1,30	91,67	15,26	86,05
30	0,54	96,54	6,23	94,31
45	0,31	98,01	2,49	97,72
60	0,19	98,78	1,01	99,08

Z przedstawionych wartości w tabeli 1 widać, że obydwie oczyszczane roztwory zachowują się podobnie. Od początku doświadczenia współczynnik wydzielania X przyjmuje wysokie wartości, po 60 minutach spadek zawartości jonów kadmu w roztworze nie jest na tyle znaczący, aby celowe było wydłużanie czasu wymiany jonowej. Badania kinetyki procesu wymiany jonowej wykonywano uprzednio w ramach prac Zespołu (Bożęcka i in. 2013; Bożęcka in. 2014; Kasprzyk 2014) dla metod statycznych i dynamicznych, gdzie czas prowadzenia procesu wymiany jonowej wynosił 180 minut. Stwierdzono, że po 60 minutach osiąga się stan równowagi wymiany, natomiast dłuższy czas nie wpływa istotnie na wzrost wartości współczynnika wydzielania.

TABELA 2. Zależność współczynnika wydzielania jonów ołowiu [%] z roztworu o stężeniu początkowym 15,6 [mg/dm³] oraz 109,4 [mg/dm³] na jonicie C 160 od czasu prowadzenia procesu [min.]

TABLE 2. Relationship between X [%] and time [min] of ion exchange process in 15.6 mg Cd/dm³ and 109.4 mg Cd/dm³ solutions

Stężenie początkowe: 15,6 mg Pb/dm ³			Stężenie początkowe: 109,4 mg Pb/dm ³	
zas [min]	C _k [mg Cd/dm ³]	X [%]	C _k [mg Cd/dm ³]	X [%]
5	8,07	48,27	61,07	44,18
15	4,25	72,76	33,74	69,16
30	1,39	91,09	15,06	86,23
45	0,83	94,68	7,08	93,53
60	0,35	97,76	3,36	96,93

4.6. Kinetyka wymiany jonów ołowiu

Dla roztworów ołowiu o pH = 4 i stężeniach początkowych 15,6 mg Pb/dm³ oraz 109,4 mg Pb/dm³ wyznaczono zależność procesu wymiany jonowej od czasu prowadzenia procesu. Wyniki zostały zestawione w tabeli 2. Dla obu badanych stężeń ołowiu wartości współczynnika wydzielania są zbliżone, dla takich samych czasów trwania procesu wymiany jonowej. Po 45 minutach prowadzenia procesu ustala się równowaga, a wzrost wartości współczynnika wydzielania zachodzi znacznie wolniej niż w początkowych 30 minutach wymiany jonowej.

Wnioski

Na podstawie przedstawionych wyników badań własnych można wysunąć następujące wnioski:

1. Jonit firmy Purolite C 160 jest skutecznym sorbentem do usuwania jonów metali toksycznych z roztworów wodnych. Pozytywne wyniki otrzymano dla jonów ołowiu i kadmu w zakresie porównywalnych stężeń dla obu jonów, które przyjęto w zakresie od 6 do 110 mg/dm³.
2. Na podstawie wcześniejszych badań, doświadczenia wykonano dla ustalonych warunków, takich jak: dawka jonitu równa 0,5 grama, czas osiągnięcia równowagi sorpcji równy 60 minut, zakres pH od 3 do 7.
3. W tej pracy wyniki sorpcji wykonywano metodą statyczną mieszania próbek określonej i stałej objętości roztworu w zlewkach, za pomocą mieszadła mechanicznego, przy 120 obrotach na minutę.
4. Wszystkie doświadczenia wykonano przy ustalonej sile jonowej równej 0,02 mol/dm³.
5. Uzyskane wyniki wskazują, że można uzyskać obniżenie stężenia jonów kadmu z około 15,6 mg/dm³ do około 0,2 mg/dm³, natomiast z roztworu o początkowym stężeniu około 110 mg Cd/dm³ obniżyć jego stężenie do około 1 mg/dm³ (tab. 1).
6. W przypadku roztworów ołowiu z roztworu o początkowym stężeniu 15,6 mg/dm³ można uzyskać eluat o koncentracji około 0,35 mg Pb/dm³, a w roztworze o stężeniu 110 mg Pb/dm³ można obniżyć jego stężenie do około 3,4 mg Pb/dm³ (tab. 2).

Praca wykonana w ramach grantu dziekańskiego na Wydziale Górnictwa i Geoinżynierii AGH w Krakowie nr 15.11.100. 911.

Literatura

- Bansal, R.Ch. i Goyal, M. 2009. *Adsorpcja na węglu aktywnym*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 480 s.
- Bieleński, A. 2006. *Podstawy chemii nieorganicznej* t. 1. Warszawa: Polskie Wydawnictwo Naukowe, Ibidem, 334 s.
- Bonda i in. 2007 – Bonda, E., Włostowski, T. i Krasowska, A. 2007. Metabolizm i toksyczność kadmu u człowieka i zwierząt. *Kosmos – Problemy Nauk Biologicznych* 56, s. 87–97.
- Bożęcka, A. 2013. *Usuwanie jonów metali toksycznych z roztworów wodnych za pomocą odpadów organicznych*. Praca doktorska. Kraków, Biblioteka AGH.

- Bożęcka i in. 2013 – Bożęcka, A., Bożęcki, P., Kasprzyk, P. i Sanak-Rydlewska, S. 2013. Removal of Pb^{2+} ions from model aqueous solutions using the exchange method. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 52(44), Łódź, s. 152–155.
- Bożęcka i in. 2014 – Bożęcka, A., Bożęcki, P., Kasprzyk, P. i Sanak-Rydlewska, S. 2014. Charakterystyka i możliwości zastosowania jonitów w technologii wody i ścieków. *Innowacyjne i przyjazne dla środowiska techniki i technologie przeróbki surowców mineralnych: bezpieczeństwo – jakość – efektywność*. KOMAG, Instytut Techniki Górniczej, Gliwice, s. 353–368.
- Charerntanyarak, L. 1999. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology* 39, s. 135–138.
- Czczot, H. i Skrzycki, M. 2010. Kadm – pierwiastek całkowicie niezbędny dla organizmu. *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej* 64, s. 38–49.
- Durska, G. 2001. Stężenie ołowiu i kadmu w organizmie kobiet rodzących i noworodków oraz ocena ich wpływu na rozwój fizyczny dziecka. *Annales Academiae Medicae Stetinensis* 47, s. 49–60.
- Gala A., Sanak-Rydlewska S. 2011a. A comparison of Pb^{2+} sorption from aqueous solutions on walnut shells and plum stones. *Polish Journal of Environmental Studies (a)* 20, 4, s. 877–883.
- Gala A., Sanak-Rydlewska S. 2011b. Removal of Pb^{2+} ions from aqueous solutions on plum stones crushed to particle size below 0,5 mm. *Archives of Mining Sciences* 56, 1, s. 71–80.
- Galus, Z. 1996. Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej. Warszawa: Wydawnictwa Naukowe PWN, 356 s.
- Inczeny, J. 1979. *Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 297 s.
- Kasprzyk, P. 2014. *Zastosowanie wybranych wymiennicy jonowych do usuwania jonów ołowiu z roztworów wodnych*. Wydział Górniczo-Hutniczy i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie (praca magisterska niepublikowana), Kraków.
- Krzywy, I., Krzywy, E., i in. 2010. Ołów – czy jest się czego obawiać. *Annales Academiae Medicae Stetinensis* 56/2, s. 118–128.
- Materiały informacyjne firmy Purolite.
- Minczewski, J. i Marczenko, Z. 2008. *Chemia analityczna*. t. 1. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 427 s.
- Ostrowska, P. 2008. Kadm, występowanie, źródła zanieczyszczeń i metody recyklingu. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 24, s. 255–260.
- Pigoń, K. i Ruziewicz, Z. 1993: *Chemia fizyczna*. t. 1. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 325 s.
- Pourbaix, M. 1966. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*. Pergamon Press, Brussels, s. 414–484.
- Purolite sp. z o.o., 2007. Gdynia.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. z 2009 r., Nr 27, Poz. 169).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 roku w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. z 2014 r., poz. 1800).
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U., z 2015 r., poz. 1989).
- Sanak-Rydlewska, S. 2008. Wykorzystanie wymiany jonowej do oczyszczania ścieków, *Przemysł Chemiczny* 87/5, s. 563–565.
- Seńczuk, W. 2005. *Toksykologia współczesna*. Warszawa: Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 888 s.
- Seńczuk, W. i Węglarzy, K. 2007. Metale ciężkie – źródła zanieczyszczeń i ich wpływ na środowisko. *Wiadomości Zootechniczne R XLV*, 3, s. 31–39.
- Skoczyńska i in. 2002 – Skoczyńska, A., Poręba, R., Sieradzki, A., Andrzejak, R. i Sieradzka, U. 2002. Wpływ ołowiu i kadmu na funkcje układu immunologicznego. *Medycyna Pracy* 53/3, s. 259–264.
- Skoczyńska i in. 2007 – Skoczyńska, A., Gruber, K., Belowska-Bień, K. i Młynek, V. 2007. Ryzyko chorób układu krążenia u pracowników huty szkła narażonych na działanie ołowiu. *Medycyna Pracy* 58, s. 475–483.

