



Otrzymano: 19 marca 2018
Zaakceptowano: 13 września 2018
Udostępniono online: 20 listopada 2018

Wydzielenie jonów cynku(II) z roztworów siarczanowych i chlorkowych za pomocą żywicy Lewatit MonoPlus SP112

Removal of zinc(II) ions from sulphate and chloride solutions using Lewatit MonoPlus SP112 ion-exchange resin

Malwina Chrapek*, Jerzy Gęga

Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Katedra Chemii, Politechnika Częstochowska, Al. Armii Krajowej 19, 42- 200 Częstochowa, Polska

Streszczenie: W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań wpływu parametrów operacyjnych na szybkość i równowagę wymiany jonów Zn(II) zachodzącej na kwaśnej żywicy Lewatit MonoPlus SP 112. Badania prowadzono z roztworów siarczanowych(VI) i chlorkowych w zakresie stężenia początkowego Zn^{2+} od 0,0001 do 0,1 mol/dm³ i pH zmienianego w zakresie od 0 do 6. Stwierdzono, że możliwa jest sorpcja jonów cynku na zastosowanej żywicy, a kinetyka procesu może być opisana za pomocą modelu reakcji pseudo II rzędu. Ponadto zaobserwowano, że ze wzrostem stężenia początkowego Zn^{2+} wzrasta ilość zaadsorbowanych jonów cynku.

Słowa kluczowe: wymiana jonowa, cynk, kinetyka, izotermy adsorpcji.

Abstract: The paper presents the results of research on the influence of operating parameters on kinetics and equilibria of Zn(II) ion exchange on the acidic Lewatit MonoPlus SP 112 resin. The tests were carried out from sulphate(VI) and chloride solutions at the initial Zn^{2+} concentration ranged from 0.0001 to 0.1 mol/dm³ and pH ranged from 0 to 6. It was found that the sorption of zinc ions on the resin used is possible, and the kinetics of the process can be described by means of a pseudo secondary order equation. In addition, it was observed that the amount of adsorbed zinc ions increased with increasing of Zn^{2+} initial concentration.

Keywords: ion exchange, zinc, kinetics, adsorption isotherms.

1. Wstęp

Cynk metaliczny jest błękitnobiałym, kruchym metalem. Na powietrzu ulega pasywacji, jest bardzo reaktywny zarówno w środowisku kwaśnym, jak i zasadowym, nie reaguje natomiast z wodą. W zakresie temp. 97–147°C metal ten można wyciągać i walcować na druty, a powyżej temp. 197°C staje się kruchy i można go sproszkować [1]. Topi się w temperaturze 419°C, a pod ciśnieniem 1013 hPa cynk wrze w temperaturze 907°C [1]. Metal ten stanowi ok. 0,004% skorupy ziemskiej [1]. Jego najważniejsze minerały pod względem użytkowym to blenda cynkowa (ZnS) i smitsonit (ZnCO₃).

Cynk jest jednym z metali znajdujących powszechnie zastosowanie w technice, używany jest m.in. jako surowiec do produkcji stopów z miedzią oraz powłok nanoszonych na wyroby stalowe i żeliwne [2]. Jego związki stosowane są np. w przemyśle farb i lakierów (biel cynkowa), do produkcji opon, w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym i wielu innych [1,2]. Różnorodność zastosowań, a także występowanie tego metalu w wielu surowcach i półproduktach przemysłowych, skutkuje powstawaniem odpadów (m.in. pyły i żużle z zakładów metalurgicznych), które mogą stać się cennymi surowcami wtórnymi [3-5]. Recykling cynku jest ważny nie tylko ze względów ekonomicznych, ale również dla poprawy bezpie-

czeństwa ekologicznego. Jony cynku są jednym z istotnych zanieczyszczeń wody i gruntu. Ze względu na jego toksyczność i niską biodegradowalność odpady płynne i stałe zawierające ten metal i jego związki są zaliczane do grupy odpadów niebezpiecznych [5,6].

W procesach odzyskiwania omawianego pierwiastka brano są pod uwagę zarówno metody pirometalurgiczne, jak i hydrometalurgiczne. Szczególną uwagę zwraca się na drugą grupę procesów. Są one postrzegane jako bardziej przyjazne środowisku naturalnemu. Najważniejsze etapy tego rodzaju technologii to: roztwarzanie surowca (ługowanie), rozdzielanie mieszaniny jonów metali w otrzymanym roztworze oraz wydzielenie produktów końcowych (metali lub ich związków). Wymiana jonowa jest jedną z najważniejszych operacji technologicznych stosowanych w celu separacji jonów metali [6]. Proces ten polega na wymianie jonów metali między stałą substancją (jonitem, zwanym też żywicą jonowymienną) a roztworem i charakteryzuje się dużą łatwością prowadzenia oraz efektywnością. Możliwość zastosowania żywic jonowych o różnych właściwościach fizykochemicznych sprawia, że wymiana jonowa znalazła wiele aplikacji, zarówno laboratoryjnych, jak i przemysłowych, np. w procesach demineralizacji wody, oczyszczania ścieków i rozdzielania jonów metali szlachetnych lub lantanowców [7,8].

Obecnie znanych i stosowanych jest szereg technologii wydzielenia cynku z odpadów o zróżnicowanym składzie i sta-

Adres e-mail: chrapek.malwina@wip.pcz.pl

nie skupienia [9-18]. Część z tych metod wykorzystuje operacje adsorpcji lub wymiany jonowej z wykorzystaniem różnorodnych faz stałych, tj. wymiennicy jonowych lub sorbentów [19-30]. Mimo stosowania tych procesów w praktyce przemysłowej nadal poszukuje się nowych rozwiązań korzystniejszych ekonomicznie i bardziej przyjaznych środowisku naturalnemu.

Prezentowana praca wpisuje się w tę tendencję i prezentuje wyniki badań nad zastosowaniem żywicy kationowymiennnej Lewatit MonoPlus SP 112 w procesach sorpcji jonów cynku(II) z roztworów siarczanowych(VI) i chlorkowych. Uzyskane rezultaty pozwoliły na określenie wpływu szeregu parametrów operacyjnych (pH roztworu, stężenie jonów Zn^{2+} , rodzaj przeciwyjonu) na równowagę i kinetykę procesu wymiany jonów Zn(II).

2. Część eksperymentalna

2.1. Materiały

Roztwory wodne wykorzystywane podczas badań przygotowywano z wykorzystaniem związków nieorganicznych o stopniu czystości czda: kwas siarkowy(VI) (Standard), wodorotlenek sodu (CHEMPUR), siarczan(VI) sodu (CHEMPUR), chlorek sodu (Standard), siarczan(VI) cynku (CHEMPUR), chlorek cynku (CHEMPUR).

W pracy wykorzystano syntetyczną kationowymienną żywicę Lewatit MonoPlus SP112 (Lanxess), której najważniejsze właściwości fizykochemiczne przedstawiono w Tabeli 1. Zarówno przeprowadzone wcześniej badania wstępne, jak i informacje producenta [31] wskazują, że żywica ta charakteryzuje się korzystnymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do kationów różnych metali. Głównymi zaletami żywicy Lewatit MonoPlus SP112 są: dobra odporność chemiczna, duża wytrzymałość mechaniczna, szybkość procesu sorpcji i desorpcji jonów metali [31].

2.2. Metodyka badań

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne żywicy Lewatit MonoPlus SP112 [31]

Właściwość	Lewatit MonoPlus SP112
Struktura	makroporowata
Matryca	polistyren
Grupa funkcyjna	sulfonowa
Forma handlowa	Na ⁺
Postać fizyczna	beżowe, nieprzezroczyste ziarna
Pojemność całkowita	1,7 mol H ⁺ /dm ³
Średni rozmiar ziarna	0,65 (+/- 0,05) mm
Maks. temperatura pracy	120°C
Zakres pH	0 – 14

Odważoną porcję jonitu mieszano w czasie 30 minut z roztworem $ZnCl_2$ lub $ZnSO_4$ o stężeniu początkowym zmienianym w zakresie od 0,0001 do 0,1 mol/dm³ i pH w zakresie od 0 do 6, ustalonym za pomocą dodatku odpowiedniej ilości HCl, H_2SO_4 lub NaOH. Stosunek masy jonitu do objętości roztworu wynosił 1:100. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej, stężenie jonów cynku przed i po procesie ozna-

czono za pomocą plazmowego spektrometru emisyjnego Agilent MP–AES 4200.

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono współczynnik wydzielenia jonów cynku(II) E wg zależności:

$$E = \frac{c_0 - c_e}{c_0} 100\%, \quad (1)$$

gdzie:

c_0 , c_e – stężenie jonów Zn^{2+} w roztworze odpowiednio początkowe i równowagowe po 30 min., mmol/dm³.

2.3. Kinetyka wymiany jonowej

Uzyskane rezultaty posłużyły do wyznaczenia parametrów kinetycznych procesu sorpcji na badanym jonicie w oparciu o modele pseudo I i II rzędu, opisane odpowiednio równaniami (2) i (3) [32]:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e \cdot \left(\frac{k_1}{2,303}\right) t, \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (3)$$

gdzie:

q_t - masa zaadsorbowanych jonów cynku w czasie t [mg/g],
 q_e - masa zaadsorbowanych jonów cynku w stanie równowagi [mg/g],

k_1 - stała szybkości reakcji I-rzędu, [1/min] wyznaczona na podstawie wykresu $\lg(q_e - q_t) = f(t)$,

k_2 - stała szybkości reakcji II-rzędu [g/(mmol·min)] wyznaczona na podstawie wykresu $t/q_t = f(t)$.

Masę jonów cynku (q_t) zaadsorbowanych po czasie t obliczano na podstawie zależności:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_e)V}{M_{Zn} m}, \quad (4)$$

gdzie:

V - objętość roztworu, [dm³],

M_{Zn} - masa molowa Zn, [g/mol]

m - masa żywicy [g].

2.4. Izotermy adsorpcji

W celu opisu równowagi procesu sorpcji substancji na powierzchni stałego jonitu stosowanych jest kilka rodzajów równań, tzw. izoterm. W przypadku wymiany jonowej do najczęściej używanych należą izotermy Langmuira i Freundlicha. Izotermy te dostarczają również informacji dotyczących charakterystyki właściwości powierzchniowych sorbentów oraz ich oddziaływań z jonami metali [32]. Wobec tego w niniejszej pracy wykorzystano te dwa rodzaje zależności do analizy uzyskanych rezultatów.

Model adsorpcji Langmuira opiera się na założeniu, że zachodzi ona w postaci pojedynczej warstwy cząstek substancji adsorbowanej na powierzchni adsorbentu, a energia procesu jest stała i nie występuje przemieszczanie cząstek na powierzchni. Równanie izoterm Langmuira ma postać:

$$q_e = \frac{Q_0 b c_e}{1 + b c_e}. \quad (5)$$

Maksymalną pojemność monowarstwy Q_0 , [mg/g] oraz stałą Langmuira b [dm³/mmol] wyznaczano na podstawie liniowej zależności c_e/q_e w funkcji c_e [32]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{c_e}{Q_0} \quad (6)$$

W teorii Freundlicha liczba zaadsorbowanych cząsteczek (jonów) przy całkowitym pokryciu powierzchni adsorbentu nie może być większa od liczby miejsc aktywnych. Model ten opisuje adsorpcję na powierzchni heterogenicznej i zakłada, że występują oddziaływania między zaadsorbowanymi cząsteczkami (jonami). Równanie modelu izotermi Freundlicha ma postać:

$$q_e = k_F c_e^{1/n}, \quad (7)$$

gdzie:

k_F – stała empiryczna izotermi Freundlicha związana z pojemnością adsorbentu [mg/g],

$1/n$ – parametr charakteryzujący heterogeniczność energetyczną powierzchni adsorbentu wyznaczony na podstawie zależności $\ln q_e = f(\ln c_e)$. Duża wartość tego parametru oznacza wysoką niejednorodność energetyczną układu adsorpcyjnego, $1/n > 1$ oznacza niekorzystne warunki sorpcji, izoterma ma kształt wklęsły rosnący, większa ilość cząsteczek (jonów) na powierzchni powoduje zwiększenie entalpii swobodnej i potęguje dalszą sorpcję. Równanie Freundlicha przekształcone do postaci logarytmicznej daje zależność:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e. \quad (8)$$

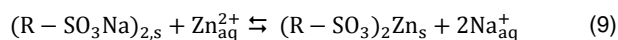
Wykres $\ln q_e = f(\ln c_e)$ sporządzony na podstawie danych eksperymentalnych powinien dać linię prostą o nachyleniu równym $1/n$ i punktem przecięcia z osią rzędnych w $\ln k_F$. Równanie to dobrze opisuje adsorpcję na powierzchniach heterogenicznych, czyli energetycznie niejednorodnych. Wykres izotermi Freundlicha w ogólnym przebiegu różni się od izotermi Langumira tym, że w zakresie niskich stężeń brak jest prostej proporcjonalności między ilością zaadsorbowanej substancji a jej stężeniem [33].

3. Wyniki i ich dyskusja

Powszechność występowania cynku i jego związków w otoczeniu człowieka i technice sprawia, że jest on również obecny w odpadach stałych i ciekłych o zróżnicowanym składzie. Z reguły występuje tam w towarzystwie innych pierwiastków, stąd niejednokrotnie pojawia się konieczność jego separacji szczególnie, jeśli produktem końcowym recyklingu powinny być substancje o wysokiej czystości. Jedną z często stosowanych w tym celu metod jest wymiana jonowa. Szeroki zakres dostępnych komercyjnie żywic jonowymiennych sprawia, że w każdym przypadku procesu separacji konieczne jest dobranie jonitu o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych [34].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań sorpcji jonów Zn(II) z wykorzystaniem silnie kwaśnej żywicy Lewatit MonoPlus SP 112, posiadającej sulfonowe grupy funkcyjne i strukturę makroporowatą (Tabela 1). Żywica ta jest typowym przedstawicielem wymienniczy silnie kwaśnych, mogących pracować w całym zakresie kwasowości roztworów, o dobrych właściwościach kinetycznych i odporności chemicznej [31]. Wymiana jonów cynku zachodzi z jej udziałem wg mechanizmu przedstawionego za pomocą równania (9). Badania prowadzono w roztworach siarczanowych i chlorkowych

w warunkach statycznych. Ich celem było określenie wpływu parametrów operacyjnych (pH roztworu, stężenie wyjściowe jonów metali, czas kontaktu faz) na równowagę i kinetykę wymiany jonowej.

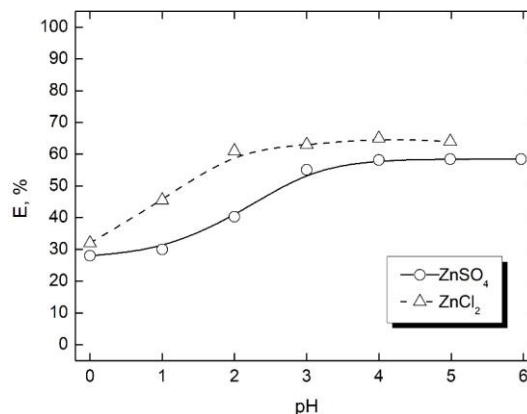


gdzie: R - polimerowy szkielet jonitu.

W celu określenia wpływu kwasowości roztworu na wartość współczynnika wydzielenia jonów cynku, prowadzono sorpcję tych jonów z roztworu $ZnCl_2$ lub $ZnSO_4$ o stężeniu początkowym $0,01 \text{ mol/dm}^3$, zmieniając pH w zakresie od 0 do 6. Uzyskane wyniki przedstawione zostały na Rys. 1.

Największy wzrost współczynnika wydzielenia badanych jonów uzyskano w przedziale pH od 0 do 3, powyżej tego zakresu E przyjmuje wartości stałe, zarówno w przypadku roztworów chlorkowych, jak i siarczanowych (VI). W przypadku $ZnCl_2$ wynosił on ok. 60%, natomiast dla $ZnSO_4$ – ok. 55%. Stężenie powierzchniowe jonów cynku osiągnęło w tych warunkach odpowiednio ok. 39 i 36 mg/g jonitu. Na tej podstawie przyjęto, że dalsze badania prowadzone będą przy $pH = 3$, ustalonym przez dodatek roztworu odpowiedniego kwasu lub wodorotlenku sodu. Ponadto zaobserwowano, że z roztworów o pH powyżej 6 wytrącał się biały osad, prawdopodobnie $Zn(OH)_2$.

Podjęto również próbę określenia wpływu czasu kontaktu faz na osiągnięcie stanu równowagi procesu wymiany jonowej. W tym celu, podczas mieszania porcji jonitu z roztworem $ZnCl_2$ lub $ZnSO_4$ o $c_0 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$, analizowano stężenie jonów Zn^{2+} w określonych odstępach czasu. Na podstawie uzyskanych wyników, przedstawionych na Rysunku 2, można stwierdzić, że w przypadku obydwu badanych roztworów wzrost współczynnika wydzielenia następował w ciągu pierwszych 10 minut procesu. Po tym czasie nie obserwowano dalszego zwiększania ilości zaadsorbowanych jonów, a



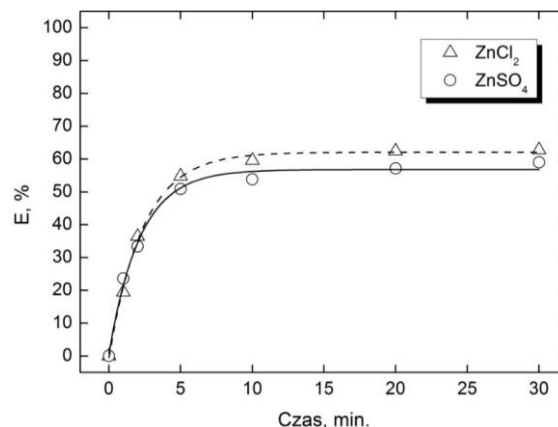
Rysunek 1. Wpływ pH roztworu na wartość współczynnika wydzielenia jonów cynku za pomocą żywicy Lewatit MonoPlus SP 112. Warunki procesu: stężenie początkowe Zn^{2+} $0,01 \text{ mol/dm}^3$, stosunek masy żywicy do objętości roztworu 1:100, czas sorpcji 30 min.

uzyskane wartości E były do siebie zbliżone i wynosiły ok. 60% i 55%, odpowiednio dla roztworu siarczanowego(VI). Stwierdzono, że krzywe przedstawiające efektywność procesu sorpcji przyjmują podobny kształt.

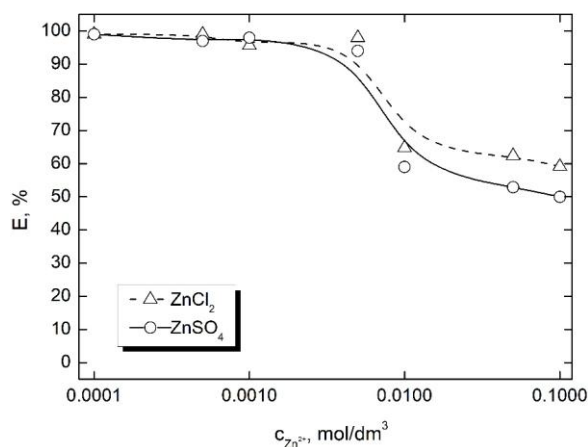
Badania wpływu stężenia początkowego jonów Zn(II) na współczynnik ich wydzielenia z roztworów chlorkowych i siarczanowych(VI) wykonano również z roztworów o pH=3. Z otrzymanych rezultatów (**Rysunek 3**) wynika, że początkowo (tzn. dla niskich stężeń) wartości współczynnika wydzielenia E są bliskie 100% i nie ulegają istotnym zmianom ze wzrostem stężenia początkowego jonów Zn^{2+} , po czym dla $c_0 \geq 0,01 \text{ mol/dm}^3$ obserwuje się szybki spadek wartości E , co może być spowodowane osiągnięciem stanu nasycenia powierzchni wymiennicza zaadsorbowanymi jonami cynku.

Uzyskane rezultaty poddano analizie matematycznej pod kątem opisu zależności kinetycznych oraz stanu równowagi. W celu wyrażenia zmian ilości jonów cynku zaadsorbowanych w czasie procesu zastosowano dwa popularne modele, tj. równania kinetyczne pseudo I i II rzędu (odpowiednio równania (2) i (3)). W **Tabeli 2** przedstawiono rezultaty obliczeń parametrów kinetycznych sorpcji jonów Zn^{2+} na badanej żywicy z roztworów o stężeniu początkowym $0,01 \text{ mol/dm}^3$. W celu oceny poprawności zastosowanych modeli porównano obliczone wartości $q_{e,cal}$ z tymi wyznaczonymi doświadczalnie ($q_{e,exp}$) oraz porównano wartości współczynników determinacji R^2 . Na tej podstawie stwierdzono, że w przypadku równania pseudo II rzędu uzyskano znacznie lepszą zgodność wartości obliczonych z doświadczalnymi oraz wartości R^2 bliższe jedności niż dla równania pseudo I rzędu, co świadczy o tym, że pierwszy z wymienionych modeli znacznie lepiej opisuje dane doświadczalne. Wartości k_2 wyznaczona dla roztworów siarczanowych(VI) i chlorkowych były praktycznie jednakowe i wynosiły, odpowiednio 0,122 i 0,121 $\text{g}/(\text{mmol} \cdot \text{min})$. Z kolei obliczona masa jonów cynku zaadsorbowanych na żywicy wynosiła 41,2 i 45,0 mg/g i była o ok. 10% wyższa niż wartości wyznaczone eksperymentalnie. Podobny charakter zależności stwierdzili Y.S.Ho i G.Mckay w pracy [35]. Potwierdzeniem słuszności powyższego wyboru może być **Rysunek 4**, przedstawiający porównanie punktów doświadczalnych z przyjętym modelem, który został przedstawiony w liniowej formie $t/q_t = f(t)$. Analiza przebiegu prostych wskazuje na ich dobrą zgodność z punktami pomiarowymi. W celu opisu stanu równowagi badanego układu sorpcyjnego stosowane są równania matematyczne, nazywane izotermami adsorpcji, uwzględniające szereg parametrów, powiązanych z założeniami przyjętego modelu. W niniejszej pracy wykorzystano dwie powszechnie stosowane w przypadku wymiany jonowej izotermy, nazywane izotermami Langmuira i Freundlicha. Linowe postacie tych zależności (równania (6) i (8)) zostały wykorzystane do wyznaczenia wartości współczynników w nich występujących. Ponadto na **Rysunku 5** przedstawiono graficzną postać obydwu izoterm dla roztworów siarczanowych(VI) i chlorkowych. Badania wykonano zmieniając stężenie początkowe jonów cynku w granicach od 0,0001 do $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Stwierdzono, że w przypadku obydwu rodzajów roztworów, wraz ze wzrostem stężenia początkowego wzrasta ilość zaadsorbowanych jonów cynku. Na podstawie przebiegu wyznaczonych krzywych oraz położenia punktów doświadczalnych na **Rysunku 5** można stwierdzić, że izoterma Langmuira lepiej pasuje do punktów eksperymentalnych niż izoterma Freundlicha. Potwierdzeniem mogą być wyznaczone wartości współczynników determinacji, wynoszące w przypadku równania Langmuira 0,987 i 0,942 wobec wartości 0,943 i 0,867 w przypadku równania Freundlicha, odpowiednio dla roztworów siarczanowych (VI) i chlorkowych.



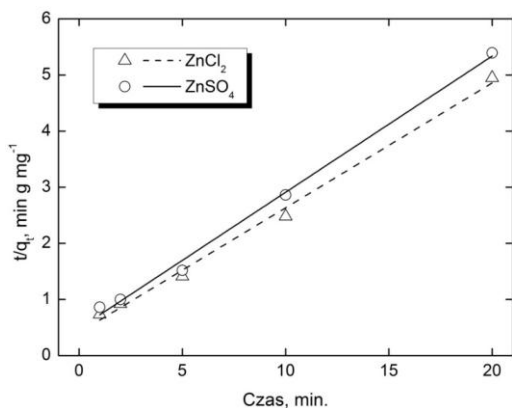
Rysunek 2. Efektywność sorpcji jonów cynku w funkcji czasu kontaktu roztworu z żywicą. Warunki procesu: pH = 3, stężenie wyjściowe Zn(II) $0,01 \text{ mol/dm}^3$, stosunek masy żywicy do objętości roztworu 1:100.



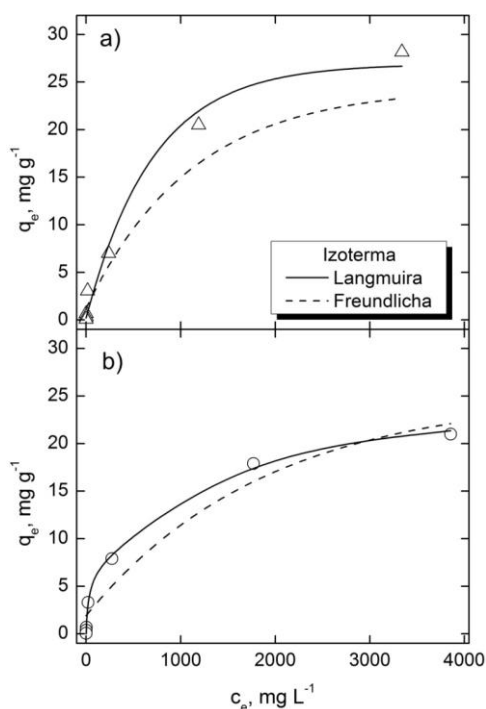
Rysunek 3. Efektywność sorpcji jonów cynku(II) z roztworów $ZnCl_2$ i $ZnSO_4$ w funkcji stężenia początkowego jonów Zn^{2+} . Pozostałe warunki procesu jak na **Rys. 2**.

Tabela 2. Parametry kinetyczne sorpcji Zn^{2+} na badanej żywicy w roztworze $ZnCl_2$ i $ZnSO_4$ ($q_{e,exp}$ – masa jonów cynku zaadsorbowana w stanie równowagi, wyznaczona doświadczalnie, $q_{e,cal}$ – masa jonów cynku zaadsorbowana w stanie równowagi, obliczona na podstawie odpowiedniego modelu).

Parametr	Jednostka	Wartość dla roztworu	
		$ZnCl_2$	$ZnSO_4$
$q_{e,exp}$	[mg/g]	41,4	38,3
<i>Model pseudo I rzędu</i>			
$q_{e,cal}$	[mg/g]	20,0	20,5
k_1	[1/min]	0,180	0,154
R^2		0,892	0,895
<i>Model pseudo II rzędu</i>			
$q_{e,cal}$	[mg/g]	45,0	41,2
k_2	[g/(mmol·min)]	0,121	0,122
R^2		0,995	0,996



Rysunek 4. Zależność t/q_t od czasu kontaktu żywicy z roztworem. Punkty na wykresie odpowiadają wartościom eksperymentalnym, linie przedstawiają zależności uzyskane wg modelu pseudo II rzędu. Warunki procesu: pH = 3, stężenie początkowe jonów metali 0,01 mol/dm³, stosunek masy żywicy do objętości roztworu 1:100.



Rysunek 5. Wykresy izoterm adsorpcji Freundlicha i Langmuira (linie) oraz dane eksperymentalne (punkty) odpowiadające wymianie jonów Zn²⁺ z wykorzystaniem żywicy Lewatit MonoPlus SP 112. Sorpcję prowadzono z roztworów chlorkowych (a) lub siarczanowych (VI) (b) o stężeniu początkowym jonów Zn(II) 0,0001 – 0,1 mol/dm³, pH roztworu = 3, stosunek masy żywicy do objętości roztworu 1:100

Fakt, że sorpcja jonów Zn(II) na badanej żywicy może być opisana modelem Langmuira potwierdza, że zachodzi ona według mechanizmu monowarstwowego. Wyznaczona na podstawie równania (6) pojemność monowarstwy Q_0 wynosiła 23,8 mg/g, gdy proces prowadzony był z roztworów siarczanowych (VI), natomiast w przypadku roztworów chlorkowych

pojemność ta była większa i wynosiła 32,1 mg/g. Stała b wyznaczona dla izoterm Langmuira charakteryzuje energię adsorpcji. Im wyższa wartość tej stałej tym wyższe powinowactwo sorbentu do jonów metali. Wyższą wartość stałej b zanotowano w obecności jonów chlorkowych ($b = 19,35$ dm³/mmol). W przypadku roztworów siarczanowych (VI) wynosiła ona $b=18,761$ dm³/mmol. Wyniki te zgodne są z obserwowanymi wyższymi ilościami jonów cynku, adsorbowanymi z roztworów chlorkowych.

4. Podsumowanie

W pracy zbadano kinetykę i równowagę procesu adsorpcji jonów Zn(II) na żywicy Lewatit MonoPlus SP 112. Sorpcja prowadzona była z roztworów siarczanowych (VI) i chlorkowych w zakresie stężeń Zn²⁺ od 0,0001 do 0,1 mol/dm³ i pH zmieniającym w zakresie od 0 do 6. W przypadku obydwu rodzajów roztworów stwierdzono, że proces wymiany jonowej zachodzi, a ilość zaadsorbowanych jonów cynku(II) wzrasta ze wzrostem ich stężenia początkowego oraz ze wzrostem pH w zakresie od 0 do 3. Przeprowadzone badania wykazały, że równowaga procesu ustala się po ok. 10 min.

Biorąc pod uwagę otrzymane współczynniki determinacji, masy zaadsorbowanych jonów cynku w stanie równowagi $q_{e,cal}$ oraz wartości stałych szybkości k_1 i k_2 charakterystyczne dla odpowiedniego modelu stwierdzono, że proces sorpcji jonów Zn(II) na żywicy Lewatit MonoPlus SP 112 zarówno w roztworze ZnSO₄, jak i ZnCl₂ można opisać wg modelu reakcji pseudo drugiego rzędu, co pozwala na stwierdzenie, że czynnikiem limitującym jest szybkość etapu sorpcji.

Ponadto stwierdzono, że stan równowagi procesu może zostać opisany za pomocą izoterm Langmuira, co potwierdza zachodzenie adsorpcji wg mechanizmu monowarstwowego. Pojemność monowarstwy wynosiła 23,8 mg/g w roztworach siarczanowych (VI) i 32,1 mg/g w roztworach chlorkowych. Stwierdzone różnice były zgodne z wartościami parametru b izoterm Langmuira, wskazującymi, że w tym drugim przypadku obserwuje się większe powinowactwo sorbowanych jonów do żywicy.

Literatura

- [1] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa, 2010.
- [2] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998.
- [3] F. Łętowski, *Podstawy hydrometalurgii*, WNT, Warszawa, 1975.
- [4] J. Girczys, J. Sobik-Szołtysek, *Odpady przemysłu cynkowo-ołowiowego*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2002.
- [5] B. Alyüz, S. Veli, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 167, 482-488, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.006.
- [6] K.S. Hui, C.Y.H. Chao, S.C. Kot, *J. Hazard. Mater.*, 2005, 127, 89-101, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.06.027.
- [7] F. Fu, Q. Wang, *J. Environ. Manage.*, 2011, 92, 407-418, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- [8] C. Long, J. Lu, A. Li, D. Hu, F. Liu, Q. Zhang, *J. Hazard. Mater.*, 2008, 150, 656-661, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.015.
- [9] A. Dąbrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, E. Robens, *Chemosphere*, 2004, 56, 91-106, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.03.006.

- [10] H. Zoz, G. Kaupp, H. Ren, K. Goepel, M.R. Naimi-Jamal, *Metall*, **2005**, 59, 293-296.
- [11] D. Zamboulis, E.N. Peleka, N.K. Lazaridis, K.A. Matis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2011**, 86, 335-344, doi: 10.1002/jctb.2552.
- [12] R.M. Machado, M.L.F. Gameiro, M. Krupa, J.M.A. Rodrigues, M.R.C. Ismael, M.T.A. Reis, J.M.R. Carvalho, *Sep. Sci. Technol.*, **2015**, 50, 2726-2736, doi: 10.1080/01496395.2015.1062029.
- [13] J. Carrillo-Abad, M. Garcia-Gabaldon, V. Perez-Herranz, *Sep. Purif. Technol.*, **2017**, 177, 21-28, doi: 10.1016/j.seppur.2016.12.034.
- [14] P.J.W.K. De Buzin, N.C. Heck, A.C.F. Vilela, *J. Mater. Res. Technol.*, **2017**, 6, 194-202, doi: 10.1016/j.jmrt.2016.10.002.
- [15] E. Kim, J. Roosen, L. Horckmans, J. Spooren, K. Broos, K. Binnemans, K.C. Vrancken, M. Quaghebeur, *Hydrometallurgy*, **2017**, 169, 589-598, doi: 10.1016/j.hydromet.2017.04.002.
- [16] X. Lin, Z. Peng, J. Yan, Z. Li, J.Y. Hwang, Y. Zhang, G. Li, T. Jiang, *J. Cleaner Prod.*, **2017**, 149, 1079-1100, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.02.128.
- [17] D. Babilas, P. Dydo, *Sep. Purif. Technol.*, **2018**, 192, 419-428, doi: 10.1016/j.seppur.2017.10.013.
- [18] K.C. Sole, M.B. Mooiman, E. Hardwick, E., *Sep. Purif. Rev.*, **2018**, 47, 159-178, doi: 10.1080/15422119.2017.1354304.
- [19] I. Pańczuk-Figura, P. Rusek, D. Kołodyńska, *Przemysł Chem.*, **2016**, 95, 1564-1565, doi: 10.15199/62.2016.8.30
- [20] M.K. Doula, *Water Res.*, **2009**, 43, 3659-3672, doi: 10.1016/j.watres.2009.05.037.
- [21] H. Shek, A. Ma, V.K.C. Lee, G. McKay, *Chem. Eng. J.*, **2009**, 146, 63-70, doi: 10.1016/j.cej.2008.05.019.
- [22] O. Abdelwahab, N.K. Amin, E.S.Z. El-Ashtoukhy, *Chem. Eng. Res. and Design*, **2013**, 91, 165-173, doi: 10.1016/j.cherd.2012.07.005.
- [23] J. Jachuła, Z. Hubicki, *Chemik*, **2013**, 67, 693-700.
- [24] J. Jachuła, D. Kołodyńska, Z. Hubicki, *Sep. Sci. Technol.*, **2013**, 48, 1801-1809, doi: 10.1080/01496395.2013.782556.
- [25] D. Ruziwa, N. Chaukura, W. Gwenzi, I. Pumure, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2015**, 3, 2528-2537, doi: 10.1016/j.jece.2015.08.006.
- [26] Z. Ding, X. Hu, Y. Wan, S. Wang, B. Gao, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2016**, 33, 239-245, doi: 10.1016/j.jiec.2015.10.007.
- [27] N. Tripathi, G. Choppala, R.S. Singh, P. Srivastava, B. Seshadri, B., *Environmental Monitoring and Assessment*, **2016**, 188, 507, doi: 10.1007/s10661-016-5499-5.
- [28] A. Wołowicz, Z. Hubicki, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **2016**, 34, 375-397, doi: 10.1080/07366299.2016.1187983.
- [29] K. Deshpande, *Rec. Patents on Biotechnology*, **2017**, 11, 155-170, doi: 10.2174/1872208311666170116145843.
- [30] K. Rajczykowski, O. Sałasińska, K. Loska, *Water, Air, and Soil Pollution*, **2018**, 229, doi: 10.1007/s11270-017-3661-5.
- [31] Lewatit Mono Plus SP 112, <http://www.lenntech.com/products/Lanxess-Lewatit-Resins/Lewatit-MonoPlus-SP112/Lewatit-MonoPlus-SP-112/index.html>, [odczyt 19.02.2018].
- [32] J. Jachuła, D. Kołodyńska, Z. Hubicki, *Canad. J. Chem.*, **2010**, 88, 540-547, doi: 10.1139/V10-027.
- [33] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada, *J. Applied Chem.*, **2012**, 3, 38-45, doi: 10.9790/5736-0313845.
- [34] R. Gimbel, M. Jekel, R. Liessfeld, *Podstawy i technologie uzdatniania wody, t.1*. Wyd. Projprzem-EKO, Bydgoszcz, **2008**.
- [35] Y.S. Ho, G. McKay, *Water Research*, **2000**, 34, 735-742, doi: 10.1016/S00431354(99)00232-8.