

Effect of solid impurities and dispersed hydrocarbons on lithium recovery from formation water

Wpływ zanieczyszczeń stałych i zdyspergowanych węglowodorów na odzysk litu z wody złożowej



DOI: 10.15199/62.2025.10.7

H₂TiO₃ was synthesized by a solid-state reaction method and applied as a sorbent for Li recovery from formation brine collected from a hydrocarbon reservoir located in the Polish Lowlands. For comparison, Li recovery was also tested from a model LiOH soln. (200 mg/L Li) with the addn. of selected impurities: bentonite, toluene, and hexadecane. After 24 h of contact with the pure LiOH soln., the sorbent capacity was 30.33 mg/g, whereas in the brine the capacity decreased to 18.22 mg/g. The results confirm that typical impurities present in formation brines deteriorate Li sorption, indicating that pre-treatment of brine is required prior to effective Li recovery.

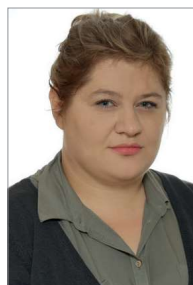
Keywords: lithium recovery, sorption, formation water, bentonite, hydrocarbons

Zsyntezowano H₂TiO₃ metodą reakcji w ciele stałym i zastosowano jako sorbent do odzysku litu z solanki złożowej wydobywanej wraz z węglowodorami na Niżu Polskim. Do celów porównawczych testowano również odzysk litu z modelowego roztworu LiOH z dodatkiem wybranych zanieczyszczeń (toluenu, heksadekanu, bentonitu). Po 24 h kontaktu z roztworem LiOH pojemność sorbentu wynosiła 30,33 mg/g, zaś w solance spadła ona do 18,22 mg/g. Badania potwierdzają, że typowe zanieczyszczenia obecne w solankach złożowych pogarszają sorpcję litu, stąd powinno się je wstępnie uzdatniać przed właściwym odzyskiem.

Słowa kluczowe: odzysk litu, sorpcja, solanka, bentonit, węglowodory

W branży wydobywczej istnieje obecnie silny trend wprowadzania zamkniętych obiegów produkcyjnych i odzyskiwania surowców z odpadów poprocesowych. W przemyśle naftowym dużym zainteresowaniem cieszą się wody złożowe, czyli solanki wydobywane na powierzchnię wraz z gazem ziemnym i ropą naftową. Do tej pory postrzegano je jako kłopotliwy strumień uboczny i zatłaczano powrotnie do złoża, zwykle celem podtrzymania ciśnienia złożowego. Ich złożony skład chemiczny utrudnia ich zagospodarowanie, ale równocześnie może stwarzać szansę, bowiem część takich solanek stanowi potencjalne źródło cennych pierwiastków chemicznych, takich jak lit, stront, potas, magnez i jod¹⁾. Odzysk litu wydaje się szczególnie zasadny w obliczu gwałtownie wzrastającego zapotrzebowania na baterie litowo-jonowe. Do tej

pory w Polsce intensywnie badano możliwości odzysku litu ze zużytych baterii^{2, 3)} oraz z solanek geotermalnych. Badania Wiśniewskiej i współpr.⁴⁾ przeprowadzone na wodzie geotermalnej z Rabki Zdroju wykazały, że pojemność sorpcyjna naturalnych zeolitów względem litu wynosi w granicach 0,1–0,5 mg/g, co pozwala na odzysk rzędu 20–50%. Barierą w rozwoju odzysku pierwiastków z wód geotermalnych jest ich raczej niska mineralizacja oraz kwestie prawne⁵⁾. Bardziej perspektywicznym surowcem są solanki towarzyszące kopalinom, gdzie zawartość litu jest podwyższona, jak np. w wodach z formacji Marcellus (USA) 4–202 mg/L czy w solankach z formacji Smackover (USA) do 500 mg/L. W Polsce obiecującym surowcem są solanki ze złóż na Niżu Polskim, gdzie przykładowo w wodzie ze złoża Bogdaj-Uciechów zanotowano zawartość litu 100 mg/L⁶⁾. Pośród wielu dostępnych metod odzysku litu (sorbenty, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, membrany, elektrodializa) za najbardziej skuteczne, niskokosztowe i łatwe do skalowania uważa się zastosowanie sorbentów nieorganicznych. W praktyce przemysłowej dominują sorbenty na bazie kwasu metatytanowego H₂TiO₃, który cechuje wysoka teoretyczna pojemność sorpcyjna (141,8 mg/g) i dobra stabilność chemiczna (straty sorbentu po jednym cyklu sorpcyjnym ok. 0,06% mas.)⁷⁾. Zasada działania sorbentu polega na wymianie jonowej (wymiana H⁺ z sorbentu na Li⁺ z roztworu) i efekcie sitowym (promienie jonowe innych kationów są większe niż kationu litowego, dzięki czemu siatka krystaliczna sorbentu selektywnie wychwytuje



Dr inż. Ewa KNAPIK (ORCID: 0000-0003-2808-1503) w roku 2012 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. W 2019 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie górnictwo i geologia inżynierska na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH w Krakowie, gdzie obecnie jest adiunktem w Katedrze Inżynierii Naftowej. Specjalność – zagospodarowanie solanek złożowych, przeróbka węglowodorów.

*** Adres do korespondencji:**

Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel.: (12) 617-22-41, e-mail: eknapik@agh.edu.pl

Table. Comparison of the properties of the main cations in aqueous solution

Tabela. Porównanie właściwości głównych kationów w roztworze wodnym

Kation	Stężenie w solance, mg/L	Stosunek metal/lit	Promień jonowy, nm ¹⁶⁾	Grubość warstewki hydratacyjnej, nm ¹⁶⁾	Energia swobodna hydratacji jonu, kJ/mol ¹⁶⁾
Li ⁺	192	-	0,069	0,172	-510
Na ⁺	50837	265	0,102	0,116	-385
K ⁺	2757	14	0,138	0,074	-305
Ca ²⁺	26218	137	0,100	0,171	-1515
Mg ²⁺	1002	5	0,072	0,227	-1940

lit). Z tego powodu sorbent jest wrażliwy na zanieczyszczenia organiczne i cząstki stałe występujące w surowcu, które mogą mechanicznie blokować jego powierzchnię. Ponadto niektóre polarne zanieczyszczenia, takie jak np. fenol albo kwasy naftenowe, mogą reagować/oddziaływać z litem, prowadząc do powstania dobrze rozpuszczalnych produktów, które mają mniejsze powinowactwo do powierzchni sorbentu. W wodach złożowych zawartość zawiesiny i ropopochodnych (rozpuszczonych i zdyspergowanych) może sięgać nawet kilkuset mg/L⁸⁾, co oznacza, że solanka kierowana do odzysku litu powinna być wcześniej wstępnie oczyszczona. W literaturze poświęca się wiele uwagi syntezie litoselektywnych sorbentów i optymalizacji warunków ich pracy, ale pomija się etap przygotowania surowca.

Celem pracy było określenie wpływu obecności typowych zanieczyszczeń, takich jak toluen, heksadekan i bentonit na odzysk litu ze wzorcowego roztworu LiOH (pH ok. 12, stężenie litu 200 mg/L). Przetestowano również odzysk litu z rzeczywistej solanki złożowej pobranej z jednego ze złóż na Niżu Polskim. Pozwoliło to na ilościowy opis wpływu konkretnych zanieczyszczeń na odzysk litu oraz wyjaśnienie możliwych przyczyn wzajemnych interferencji.

Część doświadczalna

Surowce

Do sporządzenia roztworu LiOH o stężeniu 200 mg/L litu wykorzystano LiOH·H₂O produkcji Merck oraz wodę dejonizowaną. Toluen, heksadekan oraz bentonit, stosowane jako modelowe zanieczyszczenia, zostały dostarczone przez firmę Vitaia. Dla celów porównawczych przetestowano również odzysk litu z solanki złożowej pobranej z jednego ze złóż węglowodorów na Niżu Polskim. Sorbent litoselektywny syntezowano z tlenku tytanu i węglanu litu, obydwa odczynniki produkcji firmy Merck. Stosowany HCl i NaOH wyprodukowała firma Chempur.

Metodyka badań

Sorbent syntezowano w sposób podobny do podanego w pracy⁹⁾. Przedmieszkę z Li₂CO₃ i TiO₂ (anataz) zmieszano, zapewniając stosunek molowy Li:Ti równy 2:1 i wstępnie zmielono na sucho, następnie całość kalcynowano w piecu muflowym przez 4 h w temp. 700°C w atmosferze powietrza, pozostawiając do swobodnego wychłodzenia. Powstały

tytanian litu kolejno aktywowano przez 3-krotne przemywanie za pomocą 0,2 M HCl (10 g sorbentu na 1 L kwasu) i następnie wody demineralizowanej. Po 24 h odstawania ciecz znad osadu zdekantowano, a pozostały osad suszono w 40°C przez 24 h, po czym krótko mielono, żeby zapewnić jednorodność próbki. Tak przygotowany sorbent stosowano w dalszych eksperymentach sorpcyjnych.

Do pojemników odważano 0,2 g sorbentu, dodawano założoną ilość zanieczyszczenia (0,01; 0,05 lub 0,1 g toluenu, heksadekanu albo bentonitu) i dolewano 100 mL roztworu LiOH o stężeniu 200 mg/L litu. Intensywnie wytrząsano przez 1 h, po czym zostawiano do osiągnięcia równowagi na kolejne 24 h. Pobierano próbkę roztworu, żeby określić stężenie litu po zakończeniu sorpcji. Testując odzysk litu z rzeczywistej solanki, najpierw korygowano jej pH do wartości 8 przez dodatek 3 M NaOH. Znając stężenie wyjściowe i końcowe, obliczano pojemność sorpcyjną *SC* (mg/g), efektywność sorpcji *SE* (%) i pogorszenie/polepszenie efektywności z powodu zanieczyszczeń (%) wg równań (1)–(3):

$$SC = \frac{(C_{in} - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (1)$$

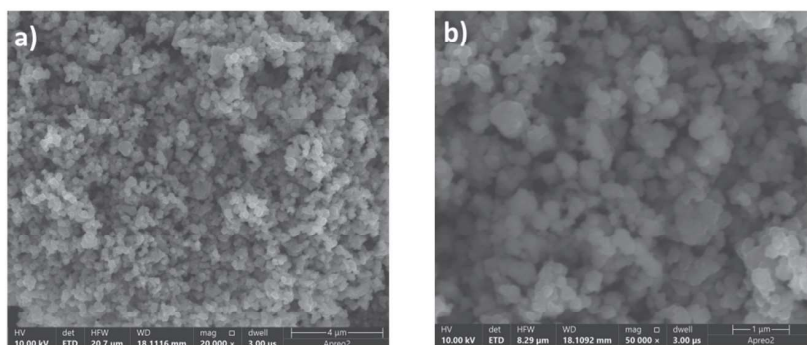
$$SE = \frac{(C_{in} - C_{eq})}{C_{in}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\Delta SE = \frac{SE_{impur} - SE_{pure}}{SE_{pure}} \cdot 100 \quad (3)$$

w których *C_{in}* oznacza początkowe stężenie litu, mg/L, *C_{eq}* równowagowe stężenie litu po zakończeniu sorpcji, mg/L, *m* masę sorbentu, g, *V* objętość roztworu, L, *SE_{impur}* efektywność sorpcji w roztworze zanieczyszczonym, %, a *SE_{pure}* efektywność sorpcji w roztworze bez zanieczyszczeń, %.

Metody analityczne

Stężenie Li, Mg, Ca, Na i K w roztworach mierzono z zastosowaniem płomieniowej absorpcyjnej spektroskopii atomowej FI-AAS (PerkinElmer 110B Atomic Absorption Spectrometer firmy PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA). Morfologię powierzchni sorbentu analizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Apreo 2S (Thermo

Fig. 1. SEM images of the surface morphology of H₂TiO₃; magnification a) × 20 000, b) × 50 000Rys. 1. Obrazy SEM powierzchni H₂TiO₃; powiększenie a) × 20 000, b) × 50 000

Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Zawartość ropopochodnych w solance złożowej oznaczono jako tzw. indeks oleju mineralnego zgodnie z normą¹⁰⁾, za pomocą chromatografu gazowego Hewlett Packard Model 5890. Do oznaczenia mętności wykorzystano spektrometr Hach DR 2000, a zawartość zawiesiny oznaczono metodą grawimetryczną.

Wyniki badań i ich omówienie

Proces sorpcji przebiegał wieloetapowo i obejmował przenoszenie jonów litu z roztworu na powierzchnię zewnętrzną sorbentu, następnie ich dyfuzję do wnętrza porowatej struktury materiału (zarówno w obrębie porów, jak i między ziarnami), a w końcowej fazie właściwe związanie z miejscami aktywnymi w porach w wyniku chemisorpcji. Aby zminimalizować opory transportu wewnątrz ziarna sorbentu i ograniczyć efekty pochodzące od niejednorodności struktury porowej, zdecydowano zastosować sorbent w postaci proszkowej. Na rys. 1 przedstawiono zdjęcia SEM proszkowego H_2TiO_3 przed adsorpcją. Widać na nich, że proszek był jednorodny, cząstki były gładkie i równomiernie rozmieszczone, bez widocznej aglomeracji. Co więcej, pojedyncze cząstki miały rozmiar nanometryczny, co ma zapewnić możliwie dużą powierzchnię kontaktu.

Wyniki sorpcji litu z roztworu LiOH z dodatkiem wybranych zanieczyszczeń pokazano na rys. 2. Pojemność sorpcyjna proszku w czystym LiOH po 24 h kontaktu wynosiła 30,33 mg/g, co oznacza, że sorbent wychwycił 35,39% dostępnego litu. Jest to pojemność zgodna z danymi literaturowymi, badanie prowadzono przy dużym nadmiarze roztworu, stąd odzysk był relatywnie mały. Dodatek zanieczyszczeń znacząco wpłynął na efektywność sorpcji (rys. 2). Wraz ze wzrostem ilości toluenu w roztworze pogarszał się odzysk litu (przy stężeniu toluenu 1000 mg/L był on już o 25% mniejszy niż w roztworze niezanieczyszczonym). Można ten efekt częściowo tłumaczyć oddziaływaniami typu kation- π . Toluenu, podobnie jak inne węglowodory aromatyczne, zawiera układ sprzężonych wiązań π w 6-członowym pierścieniu benzenowym. Delokalizacja elektronów π powoduje, że nad i pod płaszczyznę pierścienia tworzy się obszar zwiększonej gęstości elektronowej, co sprawia, że

aromatyczne układy mogą uczestniczyć w oddziaływaniach typu jon- π . W przypadku jonu litu jego niewielki promień jonowy i wysoka gęstość ładunku teoretycznie sprzyjają elektrostatycznym oddziaływaniom z chmurą π pierścienia aromatycznego. Jednakże w roztworze wodnym efekt ten jest bardzo ograniczony, ponieważ Li^+ występuje w postaci silnie uwodnionej, otoczony stabilną sferą hydratacyjną. Wysoka energia solwatacji utrudnia bezpośredni kontakt jonu z aromatycznym pierścieniem. Relatywnie dobra, jak na węglowodory, rozpuszczalność toluenu w wodzie, rzędu 500 mg/L, sprzyja interakcjom z kationami i może też ułatwiać sorpcję samego toluenu na sorbencie.

Heksadekan C_{16} również miał negatywny wpływ na odzysk litu, bez względu na stężenie zanieczyszczenia jego obecność powodowała średnio 20-proc. spadek skuteczności sorbentu. Heksadekan jest niepolarnym węglowodorem alifatycznym o małej rozpuszczalności w wodzie (0,0009 mg/L w temp. 25°C)¹¹⁾, więc oddziaływania pomiędzy kationem litu a C_{16} są ograniczone. Kationy litowe w bardzo niewielkim stopniu będą zdolne do indukowania chwilowych momentów dipolowych w cząsteczkach alifatycznych węglowodorów. Powstaje wówczas słabe oddziaływanie jon-dipol indukowany, a dodatkowo mogą działać siły dyspersyjne Londona, które stabilizują te chwilowe dipole. Ponownie, silna powłoka hydratacyjna Li^+ utrudnia bezpośrednie interakcje z węglowodorami. Bardziej prawdopodobną przyczyną spadku pojemności sorbentu było mechaniczne blokowanie powierzchni sorbentu przez długie łańcuchy C_{16} . Powstawanie cienkiej, olejowej warstewki na powierzchni sorbentu prowadziło do sklemania jego ziaren i zmiany zwilżalności powierzchni. Na rys. 3 schematycznie zilustrowano możliwe interakcje pomiędzy kationem litu a testowanymi węglowodorami.

Cząstki stałe obecne w wodzie złożowej mogą być różnego pochodzenia. Najczęściej określa się je mianem zawiesiny ogólnej TSS (*total suspended solids*) i oznacza metodą grawimetryczną. Składniki nieorganiczne to kwarc (krzemionka), minerały ilaste, minerały węglanowe (kalcyt, dolomit), skalenie, łyszczyki (np. mika), piryt i inne minerały występujące w danej formacji. W tej pracy jako modelowe zanieczyszczenie stałe zastosowano bentonit, powszechnie stosowany składnik płuczek wiertniczych, reprezentujący materiały ilaste. Bentonit w roztworze LiOH zadziałał jak sorbent i sam związał dodatkowe ilości Li, sprawiając, że z układu wychwycono więcej litu niż w próbie referencyjnej (czyli w czystym LiOH). Badania innych autorów¹²⁾ potwierdzają, że bentonit może sorbować niewielkie ilości litu, rzędu 4,9–6,9 mg Li^+ /g bentonitu. Chociaż w tym przypadku dodatek ilu pozytywnie wpłynął na układ, to należy oczekiwać, że generalnie obecność mniej reaktywnych cząstek stałych może prowadzić do mechanicznego blokowania powierzchni sorbentu, szczególnie w połączeniu ze zdyspergowanymi w wodzie kropelkami węglowodorów.

W literaturze opisano wiele metod pozwalających na efektywne usuwanie węglowodorów i zawiesiny z wody, przy czym zwykle wymagane jest oczyszczanie wieloetapowe.

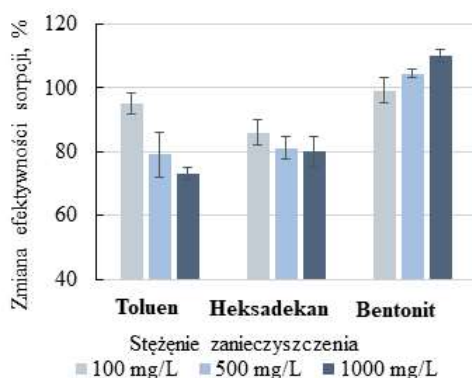
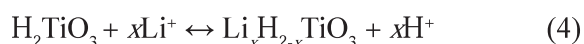


Fig. 2. Effect of contaminants on lithium sorption efficiency from LiOH solution

Rys. 2. Zmiana efektywności sorpcji litu z roztworu LiOH w obecności zanieczyszczeń

Po oddzieleniu wody od ropy i gazu w separatorach trójfazowych, woda złożowa może być poddana wstępnej filtracji (filtry siatkowe albo workowe), następnie koagulacji i flokulacji, a na końcu filtracji przez wielowarstwowe złoża adsorpcyjne. Badania Kluk i współpr.⁸⁾ udowodniły, że komercyjne koagulanty efektywnie usuwają cząstki stałe z rzeczywistych wód złożowych. Z kolei takie materiały, jak węgiel aktywny¹³⁾, hydroksyapatyt¹⁴⁾, zeolity¹⁵⁾ i hydrofobizowana biomasa są skuteczne w usuwaniu węglodorów.

Dużym wyzwaniem dla odzysku litu jest zasolenie surowca, co potwierdzają eksperymenty przeprowadzone na solance złożowej. Dla zastosowanego surowca zasolenie wynosiło 224 g/L, mętność 48 FTU, zawartość ropopochodnych 26 mg/L, a zawartość zawiesiny 0,28 g/L. Zawartość poszczególnych kationów podano w tabeli. Pojemność sorbentu H_2TiO_3 w badanej solance wynosiła 18,22 mg/L, czyli była o 40% mniejsza niż w roztworze LiOH. Zawartość zanieczyszczeń organicznych i zawiesiny była relatywnie mała, więc nie może być wytłumaczeniem tak radykalnego spadku pojemności. W tym przypadku prawdopodobnym wyjaśnieniem jest duże stężenie kationów konkurujących z litem o miejsca aktywne w strukturze sorbentu. Stężenie sodu było 265 razy większe niż litu, a stężenie wapnia 137 razy większe. Chociaż stechiometrię sorpcji litu z roztworu można zapisać ogólnym równaniem (4):



to nie jest to typowa wymiana jonowa oparta na oddziaływaniach elektrostatycznych jak w przypadku żywic jonowymiennych. H_2TiO_3 ma warstwową, tunelową strukturę krystaliczną z ujemnie naładowanym rusztowaniem tlenowo-tytanowym (TiO_6), w której znajdują się protony (H^+) równoważące ładunek. Gdy sorbent styka się z roztworem zawierającym Li^+ , następuje wymiana proton-lit i lit wnika do wnętrza sieci krystalicznej (proces interkalacji). Struktura krystaliczna sorbentu pozwala na wbudowywanie się tylko jonów o określonym rozmiarze. W tabeli zestawiono promienie jonowe poszczególnych kationów i widać, że kation litu jest najmniejszy z nich, co oznacza, że łatwo wbudowuje się w sieć krystaliczną sorbentu, a pozostałe kationy pozostają „na zewnątrz” struktury. Podobny promień jonowy do promienia litu ma kation magnezu, ale jego energia hydratacji jest niemal 4-krotnie większa, co utrudnia sorpcję Mg^{2+} (aby kation wbudował się w sieć krystaliczną, musi najpierw częściowo stracić powłokę hydratacyjną – koszt energetyczny). Porównując sorpcję litu z roztworu LiOH i rzeczywistej solanki, widać znaczącą różnicę w pojemności sorpcyjnej. Do porównywania właściwości sorpcyjnych różnych sorbentów korzystnie jest stosować modelowe roztwory na bazie LiOH albo LiCl, ale do celów przemysłowych (aplikacyjnych) należy badania prowadzić na rzeczywistym surowcu.

Podsumowanie

Sorpcja litu z roztworów wodnych jest złożonym procesem, na który silnie wpływają substancje obecne w roz-

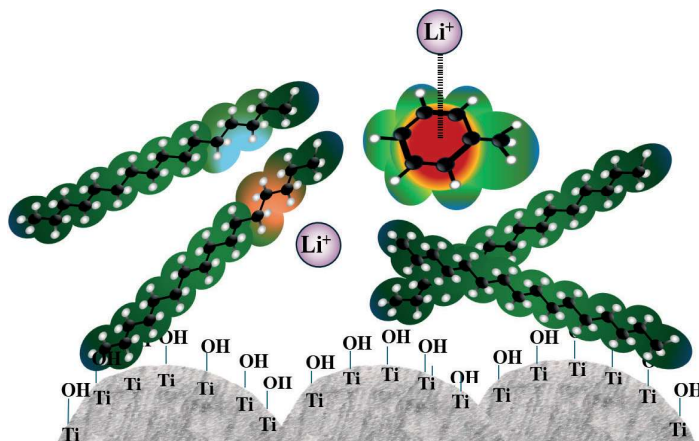


Fig. 3. Potential interactions of hydrocarbons with Li^+ in aqueous solution

Rys. 3. Możliwe interakcje pomiędzy węglodorami i kationem litu w roztworze wodnym

tworze. Chociaż charakter interakcji litu z węglodorami rozpuszczonymi w wodzie może być różny, to jednak ich obecność znacząco (o ok. 20%) obniża efektywność sorpcji. Rzeczywista solanka jest wymagającym surowcem, gdzie konkurencyjna sorpcja innych metali pogarsza odzysk litu. Wody złożowe mają bardzo zróżnicowane składy chemiczne i dla każdej z nich odzysk litu powinien być testowany indywidualnie.

Projekt badawczy finansowany ze środków programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” w AGH w Krakowie (działanie D2, nr wniosku 9680).

Otrzymano: 04-08-2025

Zrecenzowano: 04-09-2025

Zaakceptowano: 12-09-2025

Opublikowano: 20-10-2025

LITERATURA

- [1] B. Uliasz-Misiak, *Gosp. Sur. Miner.* 2016, **32**, nr 2, 31, doi: 10.1515/gospo-2016-0012.
- [2] A. Sobianowska-Turek, A. Fornalczyk, M. Zygmunt, T. Qiming, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2025, **61**, nr 4, 208102, doi: 10.37190/ppmp/208102.
- [3] K. Leszczyńska-Sejda, A. Chmielarz, D. Kopyto i in., *Appl. Sci.* 2024, **14**, nr 1, 10397, doi: 10.3390/app14010397.
- [4] M. Wiśniewska, G. Fijałkowska, I. Ostolska i in., *J. Clean. Prod.* 2018, **195**, 821, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.05.287.
- [5] I. Kowalewska, M. Worsa-Kozak, *Mining Sci.* 2024, **31**, 163, doi: 10.37190/msc243109.
- [6] L. Razowska-Jaworek, S. Burliga, S. Belzyt, B. Tomaszewska, *Przegl. Geol.* 2025, **73**, nr 3, doi: 10.7306/2025.29.
- [7] R. Liu, F. Liu, L. Liu i in., *J. Environ. Chem. Eng.* 2025, **13**, nr 5, 118574, doi: 10.1016/j.jece.2025.118574.
- [8] D. Kluk, T. Steliga, P. Jakubowicz, *Nafta-Gaz* 2022, nr 2, 128.
- [9] Y. Jang, E. Chung, *Chemosphere* 2019, **221**, 75, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.032.
- [10] PN-EN ISO 9377-2:2003, *Jakość wody. Oznaczanie indeksu oleju mineralnego. Cz. 2. Metoda z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikami i chromatografii gazowej.*
- [11] IUPAC-NIST Solubility Database, 2024.
- [12] M. Hoyer, N.-A. Kummer, B. Merkel, *Geosciences* 2015, **5**, nr 2, 127, doi: 10.3390/geosciences5020127.
- [13] A. Puszkarowicz, J. Kaleta, D. Papciak, *Inż. Ochr. Środ.* 2009, **12**, nr 2, 153.
- [14] B. Tarko, K. Sznajder, A. Nowak, Z. Wzorek, K. Gorazda, *Przem. Chem.* 2013, **92**, nr 8, 1517.
- [15] M. Wobowiec, B. Muir, T. Bajda, K. Zięba, B. Kijak, W. Franus, *Desal. Water Treat.* 2017, **94**, 120, doi: 10.5004/dwt.2017.21537.
- [16] Y. Marcus, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, **87**, nr 18, 2995, doi: 10.1039/FT9918702995.