

JOANNA LACH, EWA OCIEPA, EWA OKONIEWSKA

Inżynieria Środowiska
Politechnika Częstochowska

WPLYW JONÓW METALI CIĘŻKICH NA ADSORPCJĘ CR(VI) Z ROZTWORÓW WODNYCH NA WĘGLACH AKTYWNYCH WG-12 I F-300*

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki adsorpcji chromu(III) występującego w roztworach wodnych w formie kationu, a także Cr(VI) występującego w postaci anionu chromianowego(VI), wodorochromianowego(VI) lub dichromianowego(VI), na węglach aktywnych WG-12 i F-300. Proces ten był prowadzony z roztworów jedno- oraz dwuskładnikowych, zawierających dodatkowo kationy ołowiu, kadmu, niklu, miedzi lub cynku. W adsorpcji kationów najczęstszym mechanizmem jest wymiana jonowa, ale usuwanie jonów może odbywać się również poprzez powstawanie kompleksów powierzchniowych i jest związane z możliwością istnienia procesów redukcji, utleniania oraz wytrącania się w porach nierozpuszczalnych związków. Proces adsorpcji jest jeszcze bardziej skomplikowany, jeśli usuwanie kationu lub anionu odbywa się z roztworów wieloskładnikowych, w których występują jony konkurencyjne. W sorpcji Cr(III) obecność w roztworze wszystkich badanych kationów powoduje obniżenie efektów sorpcji, przy czym najmniejszy wpływ na to zjawisko ma jon Cd(II). W większości przypadków również podczas sorpcji Cr(VI) z roztworów zawierających dodatkowo kation innego metalu ciężkiego zaobserwowano obniżenie pojemności sorpcyjnych w stosunku do badanego anionu.

Słowa kluczowe: węgiel aktywny, adsorpcja, metale ciężkie

Wstęp

Adsorpcja, jako metoda usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków oraz odzysku cennych metali ciężkich, jest przedmiotem licznych badań, została opisana na podstawie doniesień literaturowych przez BANSALA i GOYAL (2009). Mimo że cytowane przez tych autorów badania były prowadzone przed 2000 roku, to najnowsze doniesienia literaturowe wskazują, iż temat ten jest nadal aktualny. Badana jest adsorpcja chromu,

*Badania częściowo finansowane z BS – 401/301/04.

ołowiu, kadmu i niklu, miedzi, cynku, manganu, kobaltu, arsenu, rtęci itp. zarówno z roztworów jedno-, jak i wieloskładnikowych (DĄBEK 2003, WALCZYK i IN. 2005, PAKUŁA i IN. 2007, LACH i OCIEPA 2008). Adsorpcja jonów metali ciężkich nie jest jednoznacznie wyjaśniona przez badaczy, co wynika m.in. z odmiennych właściwości węgla aktywnych powstałych z różnych surowców i w zróżnicowanych warunkach. Jednak większość badaczy wiąże adsorpcję metali z chemicznymi właściwościami powierzchni węgla aktywnych.

Związki chromu są stosowane w garbarniach, galwanizerniach, przy produkcji farb i barwników, tuszy, tworzyw sztucznych, stali i innych stopów metali, puszek, nawozów sztucznych, do konserwacji drewna, w przemyśle fotograficznym oraz jako czynniki inhibujące korozję. W ściekach przemysłowych stężenia chromu zawierają się w granicach od 0,5 do 270,00 mg na 1 dm³ (DEMIRAL i IN. 2008). Jest on nie tylko toksyczny, ale również kancerogenny, teratogenny i mutagenny dla organizmów (MOHANTY i IN. 2005).

Celem badań była ocena wpływu obecności w roztworze jonów cynku, miedzi, niklu, kadmu i ołowiu na adsorpcję chromu na dwóch węglach aktywnych WG-12 i F-300. W badaniach analizowano adsorpcję Cr(III) występującego w roztworze w postaci kationu i Cr(VI) występującego w warunkach, w jakich prowadzono pomiary w postaci anionów HCrO₄⁻ i CrO₄²⁻.

Materiały i metody

Badania sorpcji wybranych jonów metali ciężkich prowadzono na dwóch węglach aktywnych. Były to: granulowany węgiel aktywny WG-12 (wyprodukowany w Polsce przez firmę Gryfskand) oraz węgiel ziarnowy Filtrasorb 300 (F-300) (wyprodukowany przez belgijską firmę Chemviron).

Charakterystykę użytych węgla aktywnych zamieszczono w tabelach 1 i 2. Powierzchnię właściwą i rozkład porów wyznaczono na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu w temperaturze 77 K z użyciem aparatury Sorptomatic 1990 rozkład objętości porów metodą Horvatha i Kawazoe (HORVATH i KAWAZOE 1983), a objętość makroporów z użyciem porozymetru Porosimeter 2000.

Adsorpcję Cr(VI) i Cr(III) prowadzono z roztworów o objętości 0,250 dm³, do których dodawano 1 g węgla aktywnego. Roztwory Cr(VI) zostały sporządzone z dwuchromianu potasu, a Cr(III) z chlorku chromu. Izotermi adsorpcji Cr(VI) i Cr(III) wyznaczono przy pH roztworu równym 6,0 ± 0,2. Stężenia początkowe Cr(III) i Cr(VI) wynosiły: 600, 800, 1000, 1200 i 1500 mg Cr na 1 dm³. Sorpcję prowadzono z roztworów jednoskładnikowych, zawierających jony Cr(III) lub Cr(VI) i dwuskładnikowych, zawierających dodatkowo jony Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II) lub Pb(II) o stężeniu 600 mg na 1 m³. Czas kontaktu węgla z roztworami – 24 h, ustalono na podstawie wcześniejszych badań (LACH 1999). Stężenia chromu oznaczono metodą kolorymetryczną z dwufenylokarbazydem (PN-C-04604-8), która jest najczęściej stosowaną metodą do oznaczania Cr(VI) (DEMIRAL i IN. 2008).

Lach J., Ociepa E., Okoniewska E., 2011. Wpływ jonów metali ciężkich na adsorpcję Cr(VI) z roztworów wodnych na węglach aktywnych WG-12 i F-300. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #39.

Tabela 1. Wybrane parametry fizyczno-chemiczne węgli aktywnych (PN-83/C-97555)
Table 1. Physical and chemical properties of activated carbons (PN-83/C-97555)

Wskaźnik	Jednostka	Badane węgle aktywne	
		F-300	WG-12
Masa nasypowa	g/dm ³	542	450
Nasiąkliwość wodna	cm ³ /g	0,72	0,61
Wytrzymałość mechaniczna	%	97	98
pH wyciągu wodnego		6,8	6,8
Właściwości adsorpcyjne wobec:			
– błękitu metylenowego jako LM	–	27	24
– jodu, LI	mg/g	1 055	1 117
– fenolu *	mg/g	55,6	59,0

*Badania sorpcji fenolu prowadzono z roztworu o objętości 0,25 dm³ o stężeniu 250 mg/dm³ z dodatkiem 1 g węgla aktywnego.

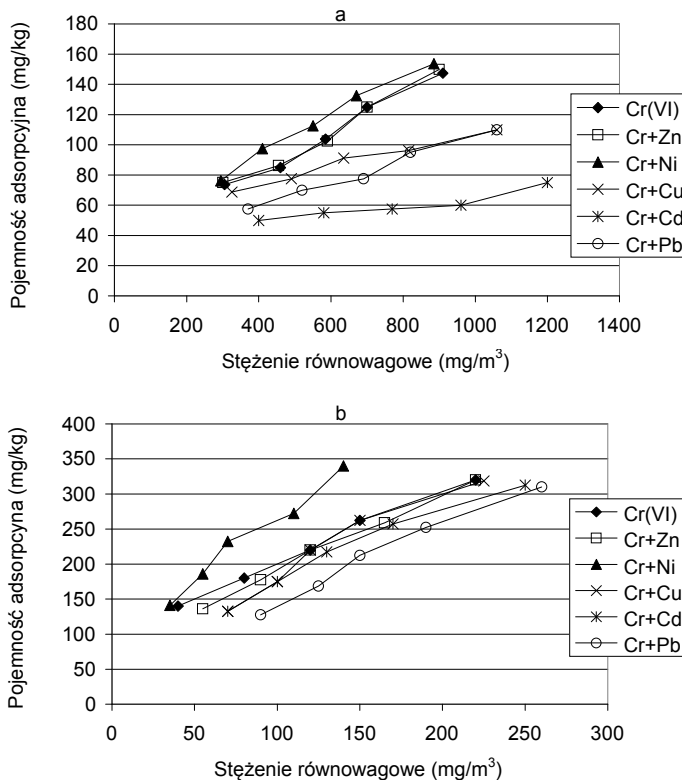
Tabela 2. Rozkład objętości kapilar w węglach aktywnych
Table 2. Distribution of capillaries volumes in activated carbons

Symbol węgla	Promień kapilar (nm)					ΣΔV (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)
	< 1,5	1,5-15	15-150	150-1500	1500-7500		
	Objętość kapilar ΔV						
WG-12							
cm ³ /g	0,2439	0,1059	0,0494	0,2530	0,2760	0,9287	1 098
%	26,26	11,40	5,32	27,24	29,72	100	
F-300							
cm ³ /g	0,3075	0,2298	0,2328	0,5239	0,0326	0,9266	859
%	33,19	24,80	25,19	13,37	3,52	100	

S_{BET} – powierzchnia właściwa obliczona z izotermy BET.

Wyniki

W pierwszym etapie badań wykonano pomiary izoterm sorpcji chromu(VI) na dwóch węglach aktywnych: WG-12 i F-300. Pomiary sorpcji prowadzono z roztworów jedno- oraz dwuskładnikowych, zawierających oprócz anionów HCrO₄⁻ i CrO₄²⁻ kationy Zn(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) lub Pb(II) (rys. 1). Znacznie większymi możliwościami adsorpcji Cr(VI) charakteryzował się węgiel F-300. Skuteczność adsorpcji omawianych

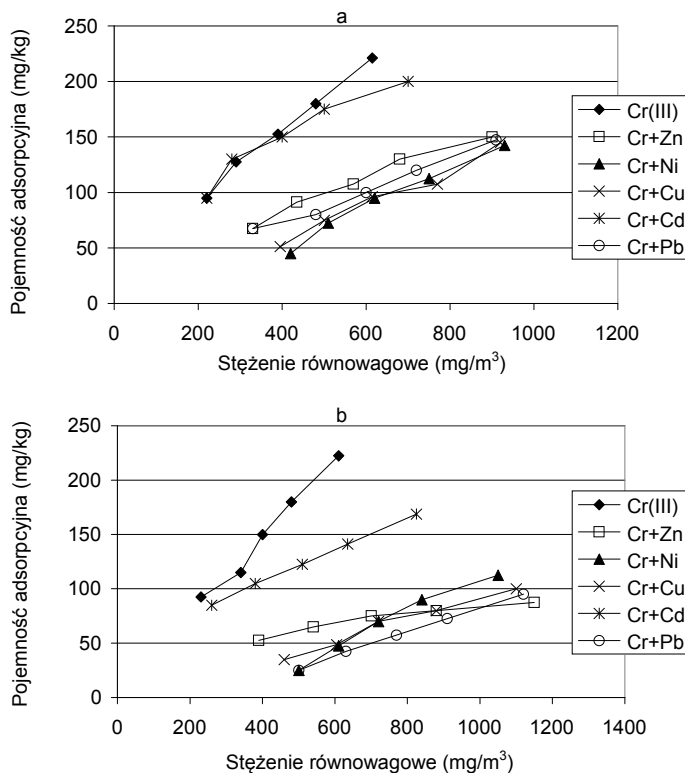


Rys. 1. Izotermy sorpcji jonów Cr(VI) z roztworów jednoskładnikowego i wieloskładnikowych na węglach: a) WG-12, b) F-300
 Fig. 1. Sorption isotherms of chromium(VI) from unary and binary solutions on activated carbons: a) WG-12, b) F-300

anionów na węglu F-300 z roztworów jednoskładnikowych wahała się w granicach 85-93%, podczas gdy na węglu WG-12 dochodziła maksymalnie tylko do 49%. Obecność w roztworze, oprócz anionów zawierających Cr(VI), kationów Ni(II) poprawiła efekty adsorpcji na obydwu użytych w badaniach węglach aktywnych, ale tylko o kilka procent. Obecność pozostałych kationów metali ciężkich nie wpłynęła na adsorpcję lub ją obniżyła. W węglu WG-12 obniżenie sorpcji było znaczne wówczas, gdy w roztworze oprócz jonów Cr(VI) znajdowały się jony Cu(II), Zn(II) lub Cd(II) (pojemności sorpcyjne w wyniku sorpcji z roztworów jednoskładnikowych dochodziła do 150 mg na 1 kg, a gdy w roztworze dodatkowo znajdował się Cd(II), tylko do 80 mg na 1 kg).

Znacznie mniejsze obniżenie efektów sorpcji zaobserwowano na węglu F-300. Wysokie pojemności sorpcyjne uzyskane dla roztworów jednoskładnikowych, dochodzące do 320 mg na 1 kg, obniżyły się w niewielkim stopniu, gdy w roztworze obecne były jony ołowiu lub kadmu.

Bardziej jednoznaczny wpływ obecności jonów Zn(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) lub Pb(II) w roztworze zaobserwowano podczas adsorpcji kationów Cr(III) (rys. 2). Obecność tych



Rys. 2. Izotermi sorpcji jonów Cr(III) z roztworów jednoskładnikowego i wieloskładnikowych na węglach: a) WG-12, b) F-300

Fig. 2. Sorption isotherms of chromium(III) from unary and binary solutions on activated carbons: a) WG-12, b) F-300

jonów w mniejszym lub większym stopniu obniżyła pojemności sorpcyjne w stosunku do Cr(III). W wypadku obydwu węgli użytych w badaniach efekty adsorpcji Cr(III) w najmniejszym stopniu obniżyły kationy Cd(II). Zaobserwowane różnice między adsorpcją z roztworu jedno- oraz dwuskładnikowego, zawierającego Cd(II), były kilkuprocentowe (tab. 3). Obecność pozostałych kationów metali ciężkich obniża efekty sorpcji nawet o ponad 40%.

Dyskusja

Chrom sześciowartościowy w roztworze przy pH = 6,0 występuje w postaci anionu chromianowego. Decydująca podczas adsorpcji Cr(VI) jest wymiana jonowa na zasadowych grupach powierzchniowych, ale oprócz niej wpływ na wielkość adsorpcji mogą mieć: elektrostatyczne interakcje, mechanizm redoks (szczególnie istotny przy niskich wartościach pH) i wewnątrzcząsteczkowa dyfuzja (PILLAY i IN. 2009). Pozostałe jony

Tabela 3. Stopień usuwania jonów Cr(VI) i Cr(III) z roztworów wodnych na węglach WG-12 i F-300

Table 3. Degrees of Cr(VI) and Cr(III) removal on active carbons WG-12 and F-300 from aqueous solutions

Węgiel aktywny	Skuteczność sorpcji (%)					
	Skład roztworu					
	Cr	Cr + Zn	Cr + Ni	Cr + Cu	Cr + Cd	Cr + Pb
Cr(VI)						
WG-12	39-49	40-50	41-51	29-46	20-33	29-38
F-300	85-93	85-90	91-94	85-88	83-88	83-85
Cr(III)						
WG-12	59-63	40-45	30-38	34-39	53-63	40-45
F-300	59-62	23-35	17-30	23-27	45-56	17-25

metali ciężkich występują w formie kationów i są adsorbowane na kwasowych tlenkach powierzchniowych. Jony te nie są w stosunku do siebie konkurencyjne, ponieważ zajmują inne centra aktywne. Obecność jednak kationów metali ciężkich, np. Zn(II), Cu(II), Cd(II) lub Pb(II), obniżyła sorpcję anionu Cr(VI). Najprawdopodobniej było to wynikiem mechanicznego blokowania porów przez zasorbowane kationy metali ciężkich, mimo że są one niekonkurencyjne podczas wymiany Cr(VI), który w roztworze występuje w postaci anionów HCrO_4^- i CrO_4^{2-} . Podczas adsorpcji Cr(VI) z roztworu dwuskładnikowego, zawierającego dodatkowo kationy Ni(II), uzyskano rezultaty nieco lepsze niż z roztworów jednoskładnikowych. Może to być wynikiem powstawania nowych centrów aktywnych w wyniku niepełnej adsorpcji kationów Ni(II), zdolnych do sorpcji anionów [interakcja Ni(II) tylko z jedną grupą powierzchniową, w wyniku czego występuje nie w pełni zneutralizowany ładunek kationów Ni(II)]. Blokowanie porów oraz przyciąganie przez tak powstałe centra aktywne są to zjawiska przeciwne i dominacja jednego z nich decyduje o końcowym efekcie adsorpcji.

Chrom trójwartościowy Cr(III) w roztworach o pH = 6 zgodnie z badaniami RIVERA-UTRILLA i SANCHEZ-POLO (2003) występuje w postaci hydrokompleksów: $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (60,61%), $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (38,24%), Cr^{3+} (0,96%) i $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (0,19%). Adsorpcja kationów Cr(III) z roztworów jednoskładnikowych zachodziła w podobnych ilościach na obydwu użytych w badaniach węglach aktywnych. Proces ten prowadzony z roztworów jednoskładnikowych był bardziej skuteczny niż z roztworów dwuskładnikowych. Obecność w roztworze oprócz kationów Cr(III) również innych metali ciężkich spowodowała znaczące obniżenie efektów sorpcji, co jest wynikiem konkurencyjności jonów, które adsorbowane są na tych samych centrach aktywnych. Na wyniki adsorpcji w najmniejszym stopniu wpłynęła obecność w roztworze kationów Cd(II), które są słabo sorbowane na węglach aktywnych.

Wnioski

1. Węgle aktywne mogą adsorbować chrom występujący zarówno w postaci kationów Cr(III), jak i anionów wodorochromianowych i chromianowych zawierających Cr(VI). Skuteczność adsorpcji jest uzależniona od adsorbowanego jonu oraz użytego węgla aktywnego.

2. Adsorpcja jonów Cr(VI) z roztworów dwuskładnikowych, zawierających chrom oraz dodatkowo jony Zn(II), Cu(II), Cd(II) lub Pb(II), zachodziła w mniejszych ilościach niż z roztworu jednoskładnikowego, mimo że Cr(VI) wchodzi w skład anionów, a pozostałe metale ciężkie są kationami, czyli zajmują inne miejsca aktywne na powierzchni węgla aktywnych. Na wyniki sorpcji miało wpływ mechaniczne blokowanie porów.

3. Adsorpcja jonów Cr(VI) z roztworów dwuskładnikowych zawierających Ni(II) zachodziła w większych ilościach niż z roztworu jednoskładnikowego. Najprawdopodobniej dominującym tu zjawiskiem nad mechanicznym blokowaniem porów było przyciąganie anionów zawierających Cr(VI) przez nie w pełni zneutralizowany ładunek zasorbowanego kationu.

4. Obecność w roztworze konkurencyjnych kationów metali ciężkich Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II) lub Pb(II) wpływała na obniżenie adsorpcji Cr(III). Najmniejszy wpływ na efekty adsorpcji miała obecność najslabiej adsorbowanego kationu Cd(II).

Literatura

- BANSAL R.C., GOYAL M., 2009. Adsorpcja na węglu aktywnym. WNT, Warszawa.
- DĄBEK L., 2003. Sorption of zinc ions from aqueous solutions on regenerated activated carbons. *J. Hazard. Mater.* 101: 191-201.
- DEMIRAL H., DEMIRAL J., TÜMSEK F., KARABACAKOĞLU B., 2008. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chem. Eng. J.* 144/2: 188-196.
- LACH J., 1999. Badania nad sorpcyjnym usuwaniem związków chromu z wody przy użyciu węgla aktywnego. Praca doktorska, Politechnika Częstochowska.
- LACH J., OCIEPA E., 2008. Wykorzystanie węgla aktywnych do sorpcji miedzi z roztworów wodnych. *Proceedings ECOpole 2/1*: 215-220.
- HORVATH G., KAWAZOE K., 1983. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Japan* 16/ 6: 470-475.
- MOHANTY K., JHA M., MEIKAP B.C., BISWAS M.N., 2005. Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride. *Chem. Eng. Sci.* 60: 3049-3059.
- PILLAY K., CUKROWSKA E.M., COVILLE N.J., 2009. Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 166: 1067-1075.
- PAKUŁA M., WALCZYK M., BINIAK S., ŚWIĄTKOWSKI A., 2007. Electrochemical and FTIR studies of the mutual influence of lead(II) or iron(III) and phenol on their adsorption from aqueous acid solution by modified activated carbons. *Chemosphere* 69: 209-219.
- RIVERA-UTRILLA J., SANCHEZ-POLO M., 2003. Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of C π -cation interactions. *Water Res.* 37: 3335-3340.

WALCZYK M., ŚWIĄTKOWSKI A., PAKUŁA M., BINIAK S., 2005. Electrochemical studies of the interaction between a modified activated carbon surface and heavy metal ions. *J. Appl. Electrochem.* 35: 123-130.

THE INFLUENCE OF HEAVY METALS ION ON ADSORPTION OF CRVI FROM WATER SOLUTION IN ACTIVATED CARBON WG-12 AND F-300

Summary. In the article there have been presented the results of adsorption of chromium III, occurring in aqueous solution in a cationic form and Cr(VI) occurring as an anion on WG-12 and F-300 activated carbon. The process was carried out on unary and binary solutions containing additionally cations of lead, cadmium, nikiel, copper or zinc. In case of cations adsorptions most frequent mechanism is ions replacement, but removal of cations can also take place via created complex areas, or can be the result of the reduction and oxidization process, or precipitated insoluble compounds. The process of sorption is much more complicated if removal of cation or ions is from policomponents, where competition ions occur. In case of Cr (III) the presence of sorption in all solution the tested cations caused a decrease of sorptions effect, ions Cd (II) had the least effect on this phenomenon. In the majority of cases during sorption Cr(VI) of in case of solution containing a cation of another heavy metal, a decrease sorption capacity in relation to the tested anion was observed.

Key words: activated carbon, adsorption, heavy metals

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Joanna Lach, Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60 a, 42-200 Częstochowa, Poland, e-mail: jlach@is.pcz.czyst.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

11.05.2011

Do cytowania – For citation:

*Lach J., Ociepa E., Okoniewska E., 2011. Wpływ jonów metali ciężkich na adsorpcję Cr(VI) z roztworów wodnych na węglach aktywnych WG-12 i F-300. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #39.*