

Joanna LACH

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

Adsorpcja z roztworów wodnych różnych form chromu

Tematem badań była ocena skuteczności adsorpcji chromu(III) oraz chromu(VI) z roztworów jednoskładnikowych oraz dwuskładnikowych, w których występują one równocześnie. Badania adsorpcji prowadzono z roztworów o pH 6, w których Cr(III) przyjmuje formy $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ i $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, a Cr(VI) HCrO_4^- i CrO_4^{2-} . Jony Cr(III) i Cr(VI) są więc w czasie adsorpcji niekonkurencyjne, ponieważ zajmują inne miejsca aktywne na powierzchni sorbentów. Istnieje jednak możliwość blokowania porów, a tym samym dostępu do miejsc aktywnych. W badaniach przeanalizowano wielkość adsorpcji Cr(III) i Cr(VI) z roztworów jednoskładnikowych oraz Cr(VI) z roztworów dwuskładnikowych na pięciu węglach aktywnych stosowanych w stacjach uzdatniania wody: F-100, F-300, WG-12, Picabiol, ROW 08 Supra. W większości przypadków (z wyjątkiem węgla WG-12) sorpcja kationów Cr(III) była większa niż anionów Cr(VI). Obecność w roztworze obok anionów Cr(VI) kationów Cr(III) wpłynęła pozytywnie na efekty adsorpcji. Uszeregowano badane węgle aktywne ze względu na wielkość adsorpcji kationów Cr(III) i Cr(VI) w stosunku do wielkości powierzchni właściwej i ilości ugrupowań kwasowo-zasadowych. Ustalono, że decydująca jest budowa chemiczna powierzchni węgla, a nie jego powierzchnia właściwa.

Słowa kluczowe: adsorpcja, węgle aktywne, chrom

Wstęp

Węgłe aktywne najczęściej stosowane są do usuwania z wody lub ścieków związków organicznych. Coraz częściej stosuje się je również do usuwania zanieczyszczeń nieorganicznych występujących w formie jonowej [1]. Do najczęściej sorbowanych jonów nieorganicznych należą jony metali ciężkich [2-4]. Badana jest adsorpcja chromu, ołowiu, kadmu i niklu, miedzi, cynku, manganu, kobaltu, arsenu, rtęci itp. zarówno z roztworów jedno-, jak i wieloskładnikowych [5-8]. Usuwanie jonów metali ciężkich jest możliwe na węglach aktywnych, ponieważ na ich powierzchni znajdują się ugrupowania tlenowe, zwane ogólnie tlenkami powierzchniowymi. Mają one charakter kwasowy, zasadowy lub amfoteryczny, czyli mogą przejawiać specyficzne właściwości powierzchniowe. Dzięki temu węgle aktywne mogą jednocześnie sorbować kationy i aniony. Zaletą wykorzystywania węgli aktywnych w procesie adsorpcji metali ciężkich ze środowiska wodnego jest ich wysoka skuteczność.

Zazwyczaj badania prowadzone są z roztworów jednoskładnikowych. Sorpcja z roztworów zawierających więcej niż jeden sorbowany składnik jest procesem znacznie bardziej skomplikowanym. Jednoczesna obecność w roztworze wodnym jonów nieorganicznych i związków organicznych może zarówno zwiększyć sorpcję poszczególnych składników, jak i ją zmniejszyć [9-12]. Występowanie w roztworze wodnym różnych jonów nieorganicznych o tym samym znaku ładunku powoduje najczęściej obniżenie możliwości sorpcyjnych w stosunku do sorpcji z roztworów jednoskładnikowych [13, 14].

Jednym z bardziej toksycznych metali jest chrom. W ściekach przemysłowych stężenia chromu zawierają się w granicach od 0,5 do 270,00 mg/dm³ [15]. Jest on nie tylko toksyczny, ale również kancerogenny, teratogenny i mutagenny dla organizmów. Szczególnie niebezpieczna jest jego sześciowartościowa forma. W wodach występuje jednak zawsze obok formy sześciowartościowej również znacznie mniej toksyczna trójwartościowa powstała w wyniku redukcji. Celem badań była ocena wpływu obecności w roztworach chromu(III) na adsorpcję chromu(VI) na różnych węglach aktywnych.

1. Metodyka badań

Badania adsorpcji Cr(VI) i Cr(III) prowadzono na pięciu węglach aktywnych. Były to: granulowane węgle aktywne WG-12 (wyprodukowany w Polsce przez firmę Gryfskand) i ROW 08 Supra (wyprodukowany przez belgijską firmę NORIT) i ziarnowe węgle aktywne Picabiol oraz węgle Filtrasorb 300 i Filtrasorb 100 (F-300 i F-100 wyprodukowane przez belgijską firmę Chemviron). Charakterystykę użytych węgli aktywnych zamieszczono w tabeli 1. Powierzchnię właściwą wyznaczono na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu w temperaturze 77 K z użyciem aparatury Sorptomatic 1990. Dla wybranych węgli oznaczono i zinterpretowano grupy funkcyjne, stosując metodykę Bohema [16]. Metoda ta polega na selektywnej neutralizacji grup funkcyjnych zasadami o różnej mocy (NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, C₂H₅ONa), (tab. 2).

Tabela 1. Właściwości fizyczne i chemiczne węgli aktywnych

Table 1. Physical and chemical properties of activated carbons

Wskaźnik	Jednostka	Węgiel aktywny				
		WG-12	F-100	F-300	Picabiol	ROW 08
Powierzchnia właściwa	m ² /g	1005	730	860	1344	796
Masa nasypowa	g/dm ³	424	560	542	234	381
Liczba jodowa	mg/g	1050	850	1065	1071	1096
Liczba metylenowa	cm ³	30	28	28	30	30

Tabela 2. Ilość powierzchniowych grup funkcyjnych na wyjściowych węglach aktywnych oznaczona metodą Boehma

Table 2. The number of surface functional groups in activated carbon determined by means of the Boehm method

Węgiel aktywny	Grupy funkcyjne, mmol/g					
	karboksylowe	laktonowe	fenolowe	karbonylowe	Σ zasadowe	Σ kwasowe
WG-12	0,182	0,209	0,110	0,085	0,467	0,501
F-300	0,138	0,048	0,326	0,060	0,544	0,512
ROW 08	0,163	0,12	0,309	0,021	0,434	0,592

Adsorpcję Cr(VI) i Cr(III) z roztworów jednoskładnikowych i dwuskładnikowych 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. Stężenia początkowe Cr(VI) i Cr(III) w roztworach jednoskładnikowych wynosiły: 600, 800, 1000, 1200 i 1500 mg Cr/m³. Adsorpcję prowadzono również z roztworów dwuskładnikowych zawierających Cr(VI) o przedstawionych stężeniach oraz dodatkowo jony Cr(III) o stężeniu 600 lub 1500 mg/m³. Roztwory te oznaczono Cr(VI)+0,6Cr(III) oraz Cr(VI)+1,5Cr(III). Czas kontaktu węgla z roztworami wynosił 24 h (2 h mieszania 22 h kontaktu statycznego). Stężenia chromu oznaczono metodą kolorymetryczną z dwufenylokarbazydem (PN-C-04604-8), która jest najczęściej stosowaną metodą w przypadku oznaczania Cr(VI).

2. Wyniki badań

Izotermy adsorpcji przedstawione na rysunku 1 wykonywane były z roztworów: jednoskładnikowego zawierającego Cr(VI) o pH od 6,1 do 6,3 i dwuskładnikowych zawierających Cr(VI) i Cr(III) o pH około 5,7. W takich roztworach Cr(VI) występuje głównie jako HCrO₄⁻ i w znacznie mniejszych ilościach jako CrO₄²⁻ [17]. Dominującą formą Cr(III) jest Cr(OH)²⁺, ale również występuje on w znacznych ilościach jako Cr(OH)₂⁺ [18]. Chrom trójwartościowy i sześciowartościowy tworzą więc w roztworach niekonkurencyjne jony. Potwierdzają to wyniki sorpcji przedstawione na rysunku 1 dla wszystkich użytych w badaniach węgla aktywnych. W większości przypadków obecność w roztworze kationów Cr(III) wpływa na zwiększenie efektywności adsorpcji anionów Cr(VI). Może być to związane z niższym pH roztworów dwuskładnikowych. Zgodnie z badaniami wielu autorów adsorpcja anionów Cr(VI) jest tym większa, im niższe jest pH roztworu [17]. Na rezultaty z adsorpcji z roztworów o różnych pH ma wpływ zmiana dysocjacji grup funkcyjnych na powierzchni węglowej, zmiana formy, w jakiej występuje Cr(VI) (przy wzroście pH wzrasta ilość jonów CrO₄²⁻), czyli zmiana wymiaru jonu oraz jego ładunku. Im wyższa wartościowość jonu, tym jest on silniej adsorbowany, ale

jednocześnie CrO_4^{2-} może zajmować dwa miejsca aktywne, podczas gdy HCrO_4^- tylko jedno. Różnice w skuteczności adsorpcji z roztworów jedno- i dwuskładnikowych są jednak duże w porównaniu do obniżenia pH roztworów. Pozytywny wpływ na adsorpcję Cr(VI) mogło mieć również tworzenie nowych centrów aktywnych podczas niepełnej adsorpcji $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$.

Najwyższą skuteczność adsorpcji Cr(VI) otrzymano na węglu F-300. Z roztworu jednoskładnikowego skuteczność sorpcji wynosiła 68%, a z roztworu dwuskładnikowego zawierającego dodatkowo 1500 mg/m^3 Cr(III) aż 80% (tab. 3). Najslabiej adsorbowany był Cr(VI) na węglu ROW 08 zarówno z roztworów jednoskładnikowych (60%), jak i dwuskładnikowych (72%), (tab. 3).

Jedynie w wyniku adsorpcji na węglu F-100 (rys. 1a) zaobserwowano obniżenie adsorpcji Cr(VI), wówczas gdy w roztworze obecne były kationy Cr(III) o stężeniu 600 mg/m^3 . Adsorpcja kationów i anionów odbywa się z udziałem innych grup funkcyjnych, możliwe jest jednak mechaniczne blokowanie dostępu do miejsc aktywnych. Prawdopodobnie w przypadku węgla F-100 dominującym zjawiskiem było blokowanie porów zaadsorbowanymi kationami Cr(III) i utrudniony dostęp do miejsc aktywnych.

Porównując wielkość adsorpcji Cr(III) i Cr(VI) z roztworów jednoskładnikowych, w większości przypadków lepsze rezultaty otrzymano dla Cr(III) (z wyjątkiem sorpcji na węglu Picabiol). Najskuteczniej adsorbowany był jon Cr(III) na węglu ROW 08 Supra, który jednocześnie sorbował najmniejsze ilości Cr(VI). Najniższą skuteczność adsorpcji otrzymano dla Picabiolu.

Kolejność uszeregowania węgla aktywnych pod względem powinowactwa do jonów Cr(III) lub Cr(VI) nie jest analogiczna jak kolejność uszeregowania węgla na podstawie powierzchni właściwej, adsorpcji jodu lub błękitu metylenowego (tab. 1). Potwierdza to doniesienia literaturowe, że o adsorpcji jonów decyduje chemiczna budowa powierzchni węgla aktywnych, a nie tylko wielkość jego powierzchni właściwej [2, 3, 5].

Szereg powinowactwa węgla aktywnych w odniesieniu do Cr(III):

ROW 08 Supra > F-300 > F-100 > WG-12 > Picabiol

pokrywa się z uporządkowaniem węgla aktywnych ze względu na ilość grup kwasowych (ROW 08 Supra > F-300 > WG-12).

Szereg powinowactwa węgla aktywnych w odniesieniu do Cr(VI):

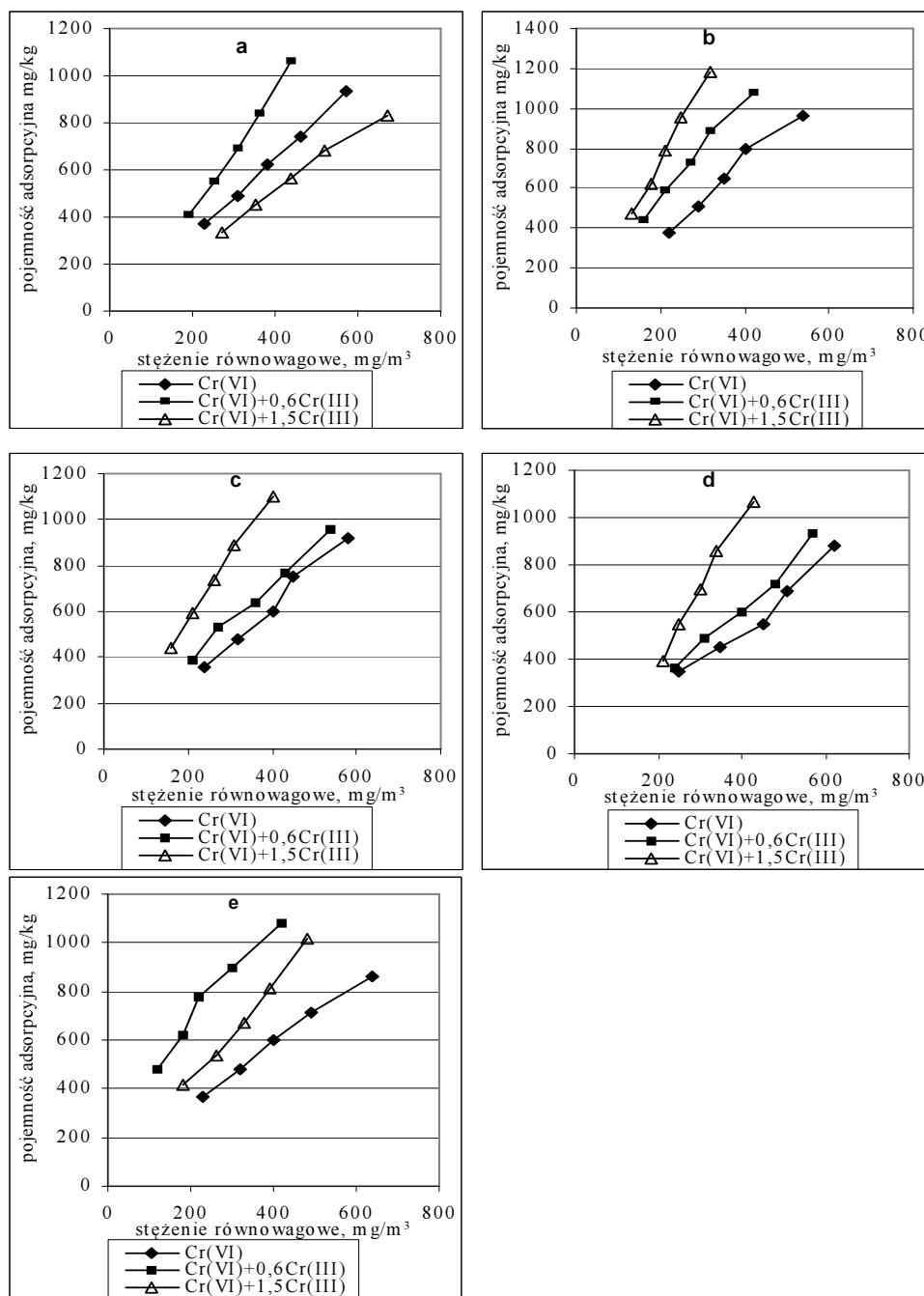
F-300 > Picabiol > F-100 > WG-12 > ROW 08 Supra

pokrywa się z uporządkowaniem węgla ze względu na ilość ugrupowań o charakterze zasadowym (F-300 > WG-12 > ROW 08 Supra).

Uszeregowanie węgla aktywnych na podstawie powierzchni właściwej:

Picabiol > WG-12 > F-300 > ROW 08 Supra > F-100

nie odzwierciedla powinowactwa tych węgla ani do kationów Cr(III), ani do anionów Cr(VI). Również nie zaobserwowano korelacji między adsorpcją badanych jonów a adsorpcją jodu.



Rys. 1. Izotermi adsorpcji Cr(VI) z roztworów jedno- i dwuskładnikowych na węglach aktywnych: a) F-100, b) F-300, c) Picabiol, d) WG-12, e) ROW 08

Fig. 1. Adsorption isotherms of Cr(VI) from unary and binary solution on activated carbons: a) F-100, b) F-300, c) Picabiol, d) WG-12, e) ROW 08

Tabela 3. Stopień usunięcia Cr(III) i Cr(VI) na węglach aktywnych. Stężenie początkowe Cr(VI) i Cr(III) - 1,5 mg/dm³Table 3. The degree of removing: Cr(VI), Cr(III) on activated carbons. The initial concentration of Cr(VI) and Cr(III) - 1.5 mg/dm³

Skład roztworu	Skuteczność adsorpcji, %				
	F-100	F-300	Picabiol	WG-12	ROW 08 Supra
Cr(III)	79	80	47	75	82
Cr(VI)	63	68	66	62	60
Cr(VI)+0,6Cr(III)	78	76	65	67	72
Cr(VI)+1,5Cr(III)	59	80	76	74	67

Podsumowanie

Wszystkie użyte w badaniach węgle aktywne, stosowane głównie do usuwania z wody związków organicznych, adsorbowały skutecznie Cr(VI) i Cr(III). Jeżeli sorpcja odbywała się z roztworów jednoskładnikowych, to w większości przypadków skuteczniej adsorbowane były jony Cr(III) (z wyjątkiem adsorpcji na Picabiolu). Najwyższe różnice w skuteczności adsorpcji zaobserwowano dla węgla ROW 08 Supra (22%). Uszeregowanie węgla aktywnych ze względu na adsorpcję kationów Cr(III) odpowiada uszeregowaniu ze względu na ilość ugrupowań kwasowych, a aniony Cr(VI) ze względu na ilość ugrupowań zasadowych. W tym przypadku decydująca jest budowa chemiczna powierzchni węgla, a nie tylko wielkość ich powierzchni właściwej.

Adsorpcja jonów Cr(VI) zachodziła skuteczniej z roztworów, w których obecne były kationy Cr(III) w porównaniu do roztworów jednoskładnikowych. Różnice w adsorpcji z roztworów dwuskładnikowych były o kilkanaście procent wyższe niż z roztworów jednoskładnikowych. Może to być wynikiem niższego pH roztworu dwuskładnikowego w porównaniu do jednoskładnikowego oraz tworzenia nowych centrów aktywnych podczas niepełnej adsorpcji Cr(OH)²⁺. Wyjątkiem była sorpcja na węglu F-100, w wyniku której otrzymano niższe wartości usuwania Cr(VI), jeżeli w roztworze obecne były kationy Cr(III), co może być efektem blokowania porów.

Literatura

- [1] Okoniewska E., Usuwanie azotu amonowego z wody na filtrach węglowych, Inżynieria i Ochrona Środowiska 2000, 3, 487-490.
- [2] Strelko V., Malik D.J., Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon, Journal of Colloid and Interface Science 2002, 250, 213-220.
- [3] Park S.J., Kim Y.M., Adsorption behaviors of heavy metal ions onto electrochemically oxidized activated carbon fibers, Materials Science and Engineering 2005, 391, 121-123.
- [4] Bansal R.C., Goyal M., Adsorpcja na węglu aktywnym, WNT, Warszawa 2009.
- [5] Dąbek L., Sorption of zinc ions from aqueous solutions on regenerated activated carbons, J. Hazard. Mater. 2003, 101, 191-201.

- [6] Walczyk M., Świątkowski A., Pakuła M., Biniak S., Electrochemical studies of the interaction between a modified activated carbon surface and heavy metal ions, *J. Appl. Electrochem* 2005, 35, 123-130.
- [7] Pakuła M., Walczyk M., Biniak S., Świątkowski A., 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* 2007, 69, 209-219.
- [8] Lach J., Ociepa E., Wykorzystanie węgla aktywnych do sorpcji miedzi z roztworów wodnych, *Proceedings ECOpole 2008*, 2/1, 215-220.
- [9] Madela M., Dębowski Z., Badania nad adsorpcją jodu i fenolu z roztworów wodnych na granulowanych węglach aktywnych, *Mat. konf. Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, Wyd. PCz., Częstochowa 2008, 375-381.
- [10] Lach J., Okoniewska E., Neczaj E., Kacprzak M., The adsorption of Cr(III) and Cr(VI) on activated carbons in the presence of phenol, *Desalination* 2008, 223, 249-255.
- [11] Faur-Brasquet C., Kadirvelu K., Le Cloirec P., Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter, *Carbon* 2002, 40, 2387-2392.
- [12] Mohan D., Chandler S., Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons, *Colloids Surf. A* 2000, 177, 183-196.
- [13] Seco A., Marzal P., Gabalón C., Ferrer J., Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbon in single Cu and Ni systems and in binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn systems, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1997, 68, 23-30.
- [14] Mohan D., Singh K.P., Single - and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste, *Water Res.* 2002, 36, 2304-2318.
- [15] Demiral H., Demiral I., Tümsük F., Karabacakoglu B., Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models, *Chem. Eng. J.* 2008, 144, 188-196.
- [16] Boehm H.P., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon* 1994, 32, 759-769.
- [17] Karthikeyan T., Rajgopal S., Miranda L.R., Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials B* 2005, 124, 192-199.
- [18] Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M., Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of $C\pi$ -cation interactions, *Water Research* 2003, 37, 3335-3340.

Adsorptions from Water Solutions Different Forms of Chromium on the Five Activated Carbons

The topic of research was assessment of the effectiveness adsorptions of chromium (III) and chromium(IV) from monocomponents and binary solutions in which they are at the same time. The research was conducted from solutions the pH = 6 in which Cr(II) has forms $Cr(OH)^{2+}$ and $Cr(OH)_2^+$, Cr(VI) has forms $HCrO_4^-$ and CrO_4^{2-} . Ions Cr(III) and Cr(VI) during the process of adsorptions are noncompetitive because they have different active locations on sorbents area. However there is possibility to block the porous thus access to active locations. In the research analysed amount of adsorptions Cr(III) and Cr(VI) from monocomponents solutions and Cr(VI) with policomponents solutions on the five activated carbons use in water treatment plant: F-100, F-300, WG-12, Picabiol, ROW 08 Supra. The most of cases (except for carbon WG-12) the sorptions of cations Cr(III) was larger quantity than anions Cr(VI). Presences in solutions next to anions Cr(VI) cations Cr(III) have a positive impact on adsorption effects.

Keywords: adsorption, activated carbon, chromium