



Adsorpcja ołowiu na modyfikowanym węglu aktywnym ROW 08 Supra

*Joanna Lach, Ewa Okoniewska,
Agnieszka Ociepa-Kubicka, Anna Szymonik
Politechnika Częstochowska*

1. Wstęp

Ołów jest jednym z bardziej toksycznych metali, co wiąże się z jego kumulowaniem w organizmach żywych [19]. W przypadku wody do spożycia dopuszczalne jego stężenie wynosi $0,01 \text{ mg/dm}^3$ (Dz.U. nr 72 poz. 466). Znajduje się w bardzo wielu produktach codziennego użytku np.: akumulatorach kwasowo-ołowianych, farbach, olejach, nawozach fosforowych, elektronice. Jest emitowany do środowiska również ze ściekami. Jego dopuszczalna zawartość w ściekach wprowadzanych do wód lub ziemi wynosi $0,1 \text{ mg/dm}^3$ dla ścieków z przemysłu ciepłowniczego i $0,5 \text{ mg/dm}^3$ dla ścieków z pozostałych gałęzi przemysłu (Dz. U. nr 27 poz. 169). Może być usuwany z wody i ścieków przez chemiczne strącanie, elektrochemiczną redukcję, wymianę jonową, biosorpcję, elektrofiltarcję, procesy membranowe oraz adsorpcję [9, 23]. Wybór metody usuwania jonów ołowiu zależy od wielu czynników (stężenia, formy, obecności innych zanieczyszczeń, pH, zastosowania wody po usunięciu jonów ołowiu), jednak adsorpcja na węglu aktywnym jest procesem coraz szerzej stosowanym. Coraz częściej poszukiwane są tanie (często odpadowe) surowce do produkcji sorbentów węglowych skutecznych w adsorpcyjnym usuwaniu Pb(II), np. łupiny orzecha kokosowego [11, 22], trociny [5], wyłoczki trzciny cukrowej [27], pestki owoców [17], łupiny orzechów [3, 26]. Istotnym z punktu zastosowania węgla aktywnych w stacjach uzdatniania wody jest ich przebadanie również pod

względem adsorpcji jonów metali ciężkich. Dlatego też komercyjne węgle aktywne analizowane są również pod kątem adsorpcji potencjalnych zanieczyszczeń m.in. metali ciężkich. Przeprowadzane są również różnego rodzaju modyfikacje zwiększające skuteczność usuwania jonów metali ciężkich w tym ołowiu [1, 2, 15, 18, 20, 25].

Skuteczna adsorpcja jonów metali ciężkich, w tym ołowiu zależy od wielkości powierzchni właściwej, od struktury porowatej, a przede wszystkim od chemicznej budowy powierzchni węgla aktywnego i obecności innych zanieczyszczeń [7, 8, 10, 21, 24]. Równie ważne są warunki prowadzenia procesu adsorpcji np. wartość pH lub/i temperatura roztworu w jakim ten proces zachodzi.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu wysokotemperaturowej modyfikacji węgla aktywnego, prowadzonego w piecu obrotowym oraz na stanowisku SEOW (Stanowisko elektrycznego ogrzewania węgla), w którym wykorzystano podgrzewanie węgla podczas przepływu prądu przez złożę węglowe. Przenalizowano również stopień dopasowania różnych form izotermy Langmuira i izotermy Freundlicha do uzyskanych wyników. Innym analizowanym zagadnieniem była ocena wpływu wartości pH roztworu i jego temperatury na skuteczność adsorpcji jonów Pb(II).

2. Materiał i metodyka badań

2.1. Materiał badań

Do badań wykorzystano węgiel aktywny ROW 08 Supra. Charakterystykę podstawowych właściwości, fizycznych, chemicznych w tym adsorpcyjnych wyjściowego węgla aktywnego zamieszczono w tabeli 1. Grupy funkcyjne oznaczono i zinterpretowano, stosując metodykę Bohema [6]. Przed modyfikacją węgiel przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną i suszono w temperaturze 140°C.

Węgiel aktywny był modyfikowany w piecu obrotowym i stanowisku do elektrycznego ogrzewania węgla aktywnego [14]. Modyfikację w piecu obrotowym prowadzono w ciągu 1 godziny w temperaturze 400°C i 800°C, przy stałym przepływie pary wodnej, dwutlenku węgla i powietrza. Wyjściowy węgiel aktywny oznaczono jako R0, a zmodyfikowany odpowiednio: R/400/CO₂, gdzie liczba 400 oznaczała temperaturę modyfikacji w °C, CO₂, H₂O lub AIR określają gazy użyte do modyfikacji (odpowiednio dwutlenek węgla, parę wodną, powietrze).

Tabela 1. Właściwości fizyczne i chemiczne węgla aktywnego R0 (PN-83/C-97555)**Table 1.** Physical and chemical properties of activated carbons R0 (PN-83/C-97555)

Wskaźnik	Wartość	Promień kapilar, nm	Objętość kapilar, cm ³ /g
Masa nasypowa, g/dm ³	417	<1,5	0,250
Nasiąkliwość wodna, cm ³ /g	0,97	1,5–15	0,240
Powierzchnia właściwa, m ² /g	890	15–150	0,309
pH wyciągu wodnego	8,6	150–1500	0,3197
Własność adsorpcyjne wobec:		1500–7500	0,017
- błękitu metylenowego, LM	34	0–7500	1,134
- jodu, LI, mg/g	760		
- fenolu*, mg/g	53,8		

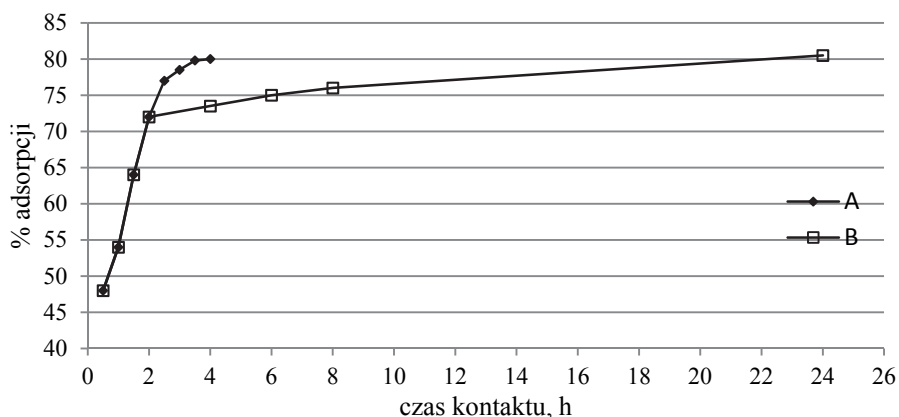
*Badania sorpcji fenolu prowadzono z roztworu o objętości 0,25 dm³ o stężeniu 250 mg/dm³ z dodatkiem 1 g węgla aktywnego

Druga część próbki węgla została zmodyfikowana na stanowisku SEOW. W tym wypadku próbki węgla ogrzewa się do 400°C ± 20°C. Schemat tego stanowiska oraz szczegółowe sposoby modyfikacji zostały przedstawione w pracy [14]. W odniesieniu do wyników poprzednich badań dotyczących Cr(III), stwierdzono, że węgiel aktywny uzyskany z kolejnych wysokości reaktora różnił się właściwościami adsorpcyjnymi. Dlatego do badania adsorpcji Pb(II) węgiel aktywny pobieranego tylko z tych części reaktora, które wykazały najwyższe właściwości adsorpcyjne wobec Cr (III). Modyfikacja węgla aktywnego na stanowisku SEOW polegała na ogrzewaniu złoża węglowego podczas przepływu prądu, a następnie chłodzeniu złoża powietrzem lub ditlenkiem węgla.

Węgle modyfikowane na tym stanowisku oznaczono według następującego kodu: R/400E+80/80AIRd – gdzie R oznacza wyjściowy węgiel aktywny ROW 08 Supra, 400E – ogrzewanie węgla na stanowisku SEOW do temperatury 400°C, +80 – przepływ gazu podczas nagrzewania przez reaktor z węglem aktywnym w dm³/h, 80AIR (CO₂) – ilość gazu (powietrza lub ditlenku węgla) przepływającego podczas chłodzenia złoża w dm³/h, miejsce poboru próbki węgla: d – z dolnej części reaktora, ś – ze środkowej części reaktora, g – z górnej części reaktora.

2.2. Pomiary właściwości adsorpcyjnych

Adsorpcję jonów ołowiu prowadzono w warunkach statycznych z roztworów $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu $\text{Pb}(\text{II})$: 20, 50, 70, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 mmol/m^3 . Przedstawione wyniki badań są średnią z trzech pomiarów. Adsorpcję prowadzono z roztworu o objętości $0,25 \text{ dm}^3$, do którego dodawano 1 g węgla aktywnego. W celu ustalenia czasu niezbędnego do osiągnięcia równowagi adsorpcji oceniono dwa sposoby kontaktu roztworów z węglem aktywnym (rysunek 1). W pierwszym (zależność A) roztwór z węglem aktywnym mieszano przez 4 godziny. Pomiary stężeń wykonywano z częstotliwością 30 min. W drugim przypadku (zależność B) roztwór z węglem aktywnym mieszano przez 2 godziny i pozostawiono na 2, 4, 6, 22, 46 i 70 h. Na rysunku 1 nie przedstawiono stężeń po upływie 48 i 72 godzin z powodu niewielkich różnic w wartościach uzyskanych stężeń. Po 24 godzinach i 72 godzinach różnice w stężeniach były mniejsze od 1%. Równowagę adsorpcji osiągnięto po 3 h mieszania, ale taki sam efekt obserwowano po 2 h mieszania i 22 h kontaktu statycznego. W badaniach użyto drugiego sposobu (czyli 2 h mieszania i 22 h kontaktu statycznego). Po tym okresie czasu mierzono stężenie końcowe.



Rys. 1. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję Pb (II): A – mieszanie B – mieszanie 2 h i pozostawienie na 2, 4, 6 lub 22 h

Fig. 1. Effect of contact time on adsorption of Pb(II): A – stirred, B – stirred 2 h and left for 2, 4, 6 or 22 h

Badania wpływu temperatury na efektywność adsorpcji prowadzono z użyciem łaźni wodnej z mechanicznym wytrząsaniem. Pomiarów prowadzono w temperaturze 20, 30 i $40 \pm 2^\circ\text{C}$.

Pomiary stężeń ołowiu wykonano na atomowym spektrometrze emisyjnym z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP).

2.3. Modele opisu sorpcji w warunkach statycznych

Do opisu wyników badań w warunkach statycznych wykorzystano równania izoterm Freundlicha (1) i Langmuira (2):

$$Q = K_F \cdot C_e^n \quad (1)$$

$$Q = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

gdzie:

Q – pojemność adsorpcyjna,

K_F i n – stałe równania Freundlicha,

C_e – stężenie równowagowe,

Q_m i K_L – stałe równania Langmuira.

Z postaci liniowych izoterm Freundlicha (3) oblicza się stałe równania.

$$\log Q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

Stale Langmuira wyznaczono z kilku liniowych form równań (4–8) [12].

Langmuir-forma 1 – stałe Q_m i K_L obliczono z zależności $\frac{1}{Q}$ od $\frac{1}{C_e}$

$$\frac{1}{Q} = \left(\frac{1}{K_L \cdot Q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (4)$$

Langmuir-forma 2 – stałe Q_m i K_L obliczono z zależności $\frac{C_e}{Q}$ od C_e

$$\frac{C_e}{Q} = \left(\frac{1}{Q_m} \right) \cdot C_e + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad (5)$$

Langmuir-forma 3 – stałe Q_m i K_L obliczono z zależności Q od $\frac{Q}{C_e}$

$$Q = \left(\frac{-1}{K_L} \right) \frac{Q}{C_e} + Q_m \quad (6)$$

Langmuir-forma 4 – stałe Q_m i K_L obliczono z zależności $\frac{Q}{C_e}$ od Q

$$\frac{Q}{C_e} = (-K_L)Q + K_L \cdot Q_m \quad (7)$$

Langmuir-forma 5 – stałe Q_m i K_L obliczono z zależności $\frac{1}{C_e}$ od $\frac{1}{Q}$

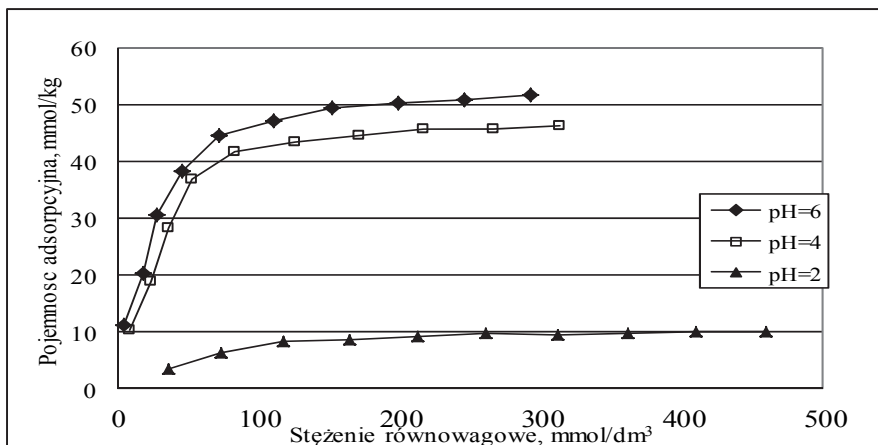
$$\frac{1}{C_e} = (K_L \cdot Q_m) \frac{1}{Q} - K_L \quad (8)$$

Stałe izoterm oraz wartości R^2 obliczono z użyciem programu Statistica IV.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

3.1. Wpływ pH i temperatury na adsorpcję ołowiu(II)

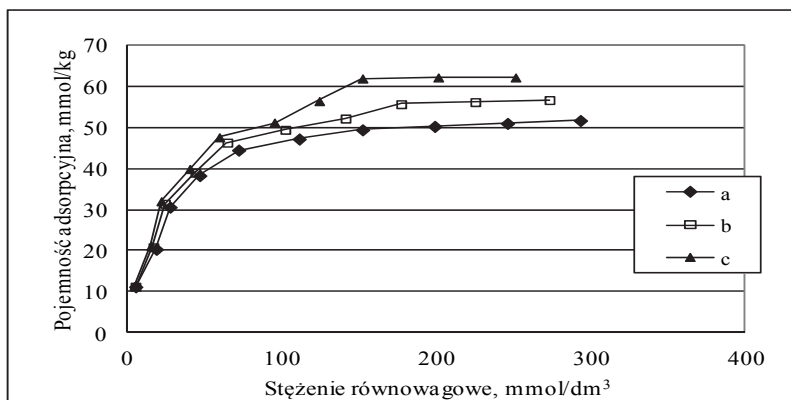
W pierwszym etapie badań oceniono wpływ pH roztworu na wyniki adsorpcji. Analizowano adsorpcję z roztworów o pH 2, 4 i 6 (rysunek 2). Wartość pH roztworu z jednej strony może mieć wpływ na formę jonu ołowiu z drugiej na dysocjację grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego. W takich warunkach (pH od 2 do 6) ołów występuje jako jon Pb^{2+} [4]. Grupy funkcyjne obecne na powierzchni węgla aktywnych są najistotniejsze przy usuwaniu jonów metali ciężkich w tym ołowiu [21, 24]. W badaniach potwierdzono bardzo istotny wpływ pH na wyniki adsorpcji. Najkorzystniej adsorpcja zachodziła przy pH = 6, a bardzo niskie pojemności adsorpcyjne otrzymano wówczas gdy pH roztworu wynosiło 2. Tak niskie wartości adsorpcji ołowiu z silnie kwaśnych roztworów mogą być wynikiem konkurencyjności jonów Pb^{2+} i H^+ . W dalszych badaniach adsorpcję prowadzono z roztworów o pH = 6.



Rys. 2. Wpływ pH roztworu na adsorpcję Pb(II) na węglu aktywnym R0 (temp. 20°C)

Fig. 2. Effect of pH on the Pb(II) adsorption capacity on the activated carbon R0 (temp. 20°C)

Przeanalizowano również wpływ temperatury roztworu na wielkość adsorpcji jonów ołowiu (rysunek 3). Adsorpcję prowadzono dla roztworów o temperaturze 20, 30 i 40°C. Im wyższa temperatura roztworu tym adsorpcja Pb(II) była większa, chociaż uzyskane różnice nie są duże.



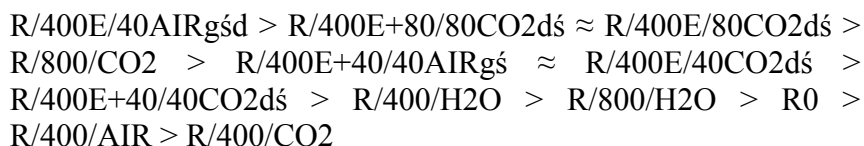
Rys. 3. Wpływ temperatury roztworu na adsorpcję Pb(II) na węglu aktywnym R0 (pH 6): a) 20°C, b) 30°C, c) 40°C

Fig. 3. Effect of temperature on the adsorption of Pb(II) on the activated carbon R0 (pH 6): a) 20°C, b) 30°C, c) 40°C

3.2. Wpływ modyfikacji węgla aktywnego na adsorpcję ołowiu(II)

Węgiel R0 modyfikowano w piecu obrotowym lub na stanowisku SEOW. Izotermi adsorpcji Pb(II) przedstawiono na rysunku 4. Zmodyfikowane węgle aktywne w większości przypadków lepiej adsorbują jony ołowiu niż wyjściowy R0. Wyraźnie większą pojemnością charakteryzują się węgle modyfikowane na SEOW. Ołów był adsorbowany najskuteczniej na węglu R/400E/80AIRgdś. Był to węgiel modyfikowany na stanowisku SEOW w najprostszym układzie: gaz modyfikujący – powietrze, jeden cykl nagrzewanie-chłodzenie, niewielki przepływ powietrza tylko w fazie chłodzenia – 40 dm³/h. Uzyskana maksymalna pojemność adsorpcyjna przekracza 90 mmol/kg podczas gdy dla wyjściowego R0 wynosi 51 mmol/kg. Pozostałe węgle modyfikowane na SEOW również charakteryzowały się znacznie większą pojemnością adsorpcyjną niż węgiel wyjściowy. W przypadku węgla aktywnych modyfikowanych w piecu obrotowym większą adsorpcję jonów ołowiu otrzymano tylko dla węgla R/400/H₂O, R/800/CO₂, R/800/H₂O.

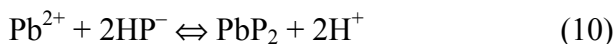
Biorąc pod uwagę pojemność adsorpcyjną badanych węgla zostały uszeregowane w następujący sposób:



Mechanizmy wiązania jonów Pb(II) na powierzchni węgla aktywnych wiązane są z obecnością ugrupowań tlenowych. Według Rao i in. (2008) wiązanie Pb(II) na polarnych funkcyjnych grupach (C=O, S=O, –OH) na powierzchni węgla aktywnych odbywa się zgodnie z dwoma mechanizmami [21]:



lub



gdzie:

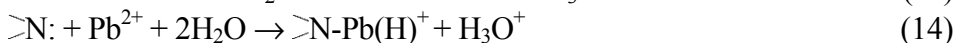
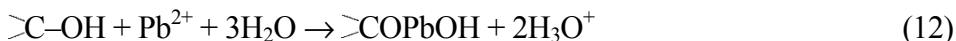
P⁻ i HP⁻ to polarne grupy funkcyjne na powierzchni węgla [21].

Świątkowski i in. przebadali adsorpcję ołowiu na zasadowych oraz kwasowych węglach aktywnych i zaproponowali następujący schemat adsorpcji [25]:

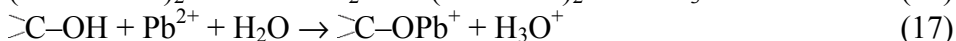
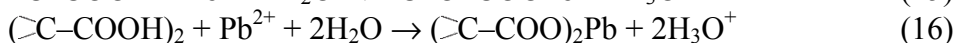
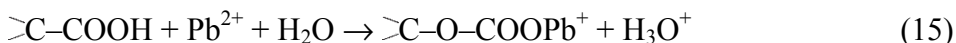
- na amfoterycznych i zasadowych węglach aktywnych:



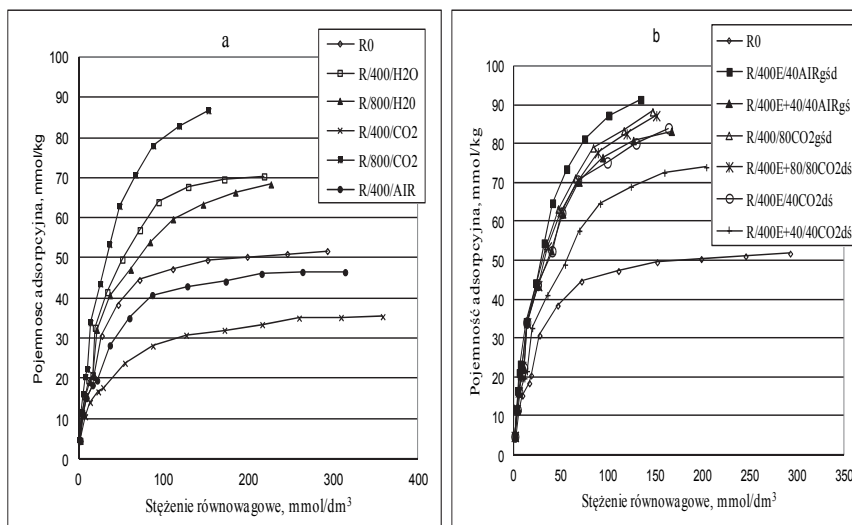
- dodatkowo na zasadowych węglach aktywnych:



- na utlenionym „kwaśnym” węglu aktywnym:



Obok wymiany jonowej i kompleksowania ołów może być usuwany na węglach w wyniku depozycji tlenków i wodorotlenków.



Rys. 4. Izotermy adsorpcji Pb(II) na modyfikowanych węglach z grupy R0
 Węgłe modyfikowane w piecu obrotowym, b) węgle modyfikowane na SEOW
Fig. 4. Adsorption isotherms for Pb(II) on modified activated groups of R0,
 carbons modified in rotary furnace, b) carbons modified in SEOW

W związku z przedstawionymi mechanizmami adsorpcji jonów ołowiu przebadano liczbę grup funkcyjnych metodą Bohema (tabela 2). Można zauważyć, że różnorodność mechanizmów odpowiedzialnych za adsorpcję ołowiu nie pozwala na jednoznaczne określenie grup funkcyjnych, które mają determinujący wpływ na skuteczność adsorpcji jonów ołowiu. Węgiel aktywny adsorbujący najwięcej jonów ołowiu charakteryzuje się dużą (ale nie największą) liczbą grup kwasowych, a jedną z niższych grup zasadowych. Uszeregowanie węgla aktywnych ze względu na ilość grup zasadowych lub kwasowych nie pokrywa się z uszeregowaniem ze względu na pojemności adsorpcyjne w odniesieniu do jonów ołowiu. Przedstawione różnorodne mechanizmy adsorpcji ołowiu powodują brak możliwości oceny węgla aktywnych tylko na podstawie np. liczby grup funkcyjnych.

Tabela 2. Liczba grup funkcyjnych na wyjściowym i utlenionych węglach aktywnych oznaczanych metodą Bohema

Table 2. The number of surface functional groups in initial R0 and modified activated carbon determined by means of the Boehm method

Węgiel	Grupy funkcyjne, mmol/g					
	pK	pK	pK	pK	ΣB	ΣA
	<6,37	6,37–10,75	10,75–15,74	15,74–20,58	zasadowe	kwasowe
R0	0,063	0,12	0,409	0,021	0,434	0,592
R/400E/40AIRgśd	0,190	0,084	0,341	0,068	0,356	0,615
R/400E+/40AIRgś	0,156	0,098	0,330	0,000	0,366	0,584
R/400E/80CO2gśd	0,135	0,146	0,288	0,029	0,332	0,569
R/400E+80/80CO2dś	0,097	0,130	0,287	0,008	0,480	0,514
R/400/40CO2dś	0,168	0,028	0,358	0,000	0,330	0,554
R/400E+40/40CO2dś	0,134	0,146	0,307	0,006	0,407	0,586
R/400/CO2	0,128	0,030	0,369	0,081	0,394	0,527
R/400/AIR	0,238	0,114	0,393	0,000	0,563	0,745
R/400/H2O	0,213	0,075	0,392	0,000	0,351	0,680
R/800/CO2	0,056	0,000	0,150	0,108	0,442	0,206
R/800/H2O	0,000	0,042	0,228	0,006	0,448	0,270

Modyfikacja węgla aktywnych na stanowisku SEOW jest nie tylko bardziej skuteczna, ale również kilkakrotnie mniej energochłonna w porównaniu z wysokotemperaturową modyfikacją w piecu obrotowym [14]. Inną zaletą jest brak istotnej zmiany wielkości powierzchni właściwej w wyniku takiej modyfikacji, co jest korzystne ponieważ często oprócz jonów np. metale ciężkie w roztworach znajdują się również niezdysoncjonowane związki organiczne (tabela 3).

Tabela 3. Powierzchnia właściwa wyjściowego i modyfikowanego węgla aktywnego R0

Table 3. The surface area of initial R0 and modified activated carbon

Parametr	R0	R/400EI/40AIRdśg	R/400EI+40/40AIRdśg	R/400EI/40CO2dś	R/400EI+40/40CO2dś	R/400EI/80CO2dśg	R/400EI+80/80CO2dś
Powierzchnia właściwa S_{BET} , m ² /g	890	905	915	914	907	902	938

3.3. Izotermy adsorpcji

Otrzymane wyniki adsorpcji ołowiu na wyjściowym i utlenionych węgla aktywnych opisano równaniami izotermy Freundlicha i Langmuira. Stałe izoterm Freundlicha i Langmuira można uzyskać z prostoliniowych postaci równań. W przypadku izotermy Langmuira istnieje 5 różnych prostoliniowych postaci (4–8). Stałe otrzymane z tych zależności różnią się między sobą. Również współczynniki korelacji nie są jednakowe. Najlepsze dopasowanie wyników (najwyższy R^2) otrzymano dla prostoliniowej postaci I, II i V izotermy Langmuira. Najwyższe wartości współczynnika Q_m , a najniższe K_L otrzymano dla zależności II i IV tej izotermy. Porównano dopasowanie izotermy Freundlicha i Langmuira do uzyskanych wyników pomiarowych i stwierdzono, że izoterma Langmuira lepiej je opisuje, szczególnie gdy do wyznaczenia stałych wykorzystuje się prostoliniową formę I (zależność $1/Q$ od $1/C_e$), II (zależność C_e/Q od C_e) lub IV (zależność Q/C_e od Q).

Tabela 4. Parametry równań izoterm Langmuira i Freundlicha dla modyfikowanych węgli aktywnych w piecu obrotowym**Table 4.** Coefficients equations of Freundlich and Langmuir for the carbons modified in rotary furnace

Parametr	Węgiel aktywny					
	R	R/400/H ₂ O	R/800/H ₂ O	R/400/CO ₂	R/800/CO ₂	R/400/AIR
Izoterma Langmuira						
Forma I						
$K_L, m^3/mmol$	0,0438	0,0338	0,0352	0,0748	93,46	0,0519
$Q_m, mmol/kg$	53,76	76,92	69,44	30,86	0,0378	45,45
R	0,992	0,987	0,991	0,998	0,989	0,984
Forma II						
$K_L, m^3/mmol$	0,0400	0,0297	0,0266	0,0372	105,26	0,0380
$Q_m, mmol/kg$	56,5	82,64	79,37	38,02	0,03	51,28
R^2	0,998	0,993	0,995	0,998	0,994	0,998
Forma III						
$K_L, m^3/mmol$	0,0421	0,0341	0,0329	0,0577	0,0367	0,0464
$Q_m, mmol/kg$	55,46	77,99	73,12	34,27	96,28	48,1
R^2	0,922	0,885	0,905	0,901	0,905	0,930
Forma IV						
$K_L, m^3/mmol$	0,0388	0,0302	0,0298	0,0519	0,0332	0,0431
$Q_m, mmol/kg$	57,37	82,85	76,80	35,38	101,54	49,57
R^2	0,922	0,885	0,905	0,901	0,905	0,930
Forma V						
$K_L, m^3/mmol$	0,0427	0,0317	0,034	0,0732	0,0359	0,0521
$Q_m, mmol/kg$	54,69	80,96	71,18	31,13	97,31	45,18
R^2	0,992	0,987	0,991	0,988	0,989	0,995
Izoterma Freundlicha						
$K_F, mmol/kg$	4,99	4,72	4,50	4,54	5,37	4,85
$1/n$	0,46	0,56	0,55	0,38	0,60	0,44
R^2	0,917	0,946	0,925	0,948	0,965	0,880

Tabela 5. Parametry równań izoterm Langmuira i Freundlicha dla węgla modyfikowanych na stanowisku SEOW

Table 5. Coefficients equations of Freundlich and Langmuir for the carbons modified in SEOW

Parametr	Węgiel aktywny					
	R/400E/40AIRgśd	R/400E+40/AIRgś	R/400E/80CO2gśd	R/400E+80/80CO2dś	R/400E/40CO2dś	R/400E+40/40CO2dś
Izoterma Langmuira						
Forma I						
$K_L, m^3/mm\text{ol}$	0,0496	0,0454	0,0489	0,0524	0,0535	0,0471
$Q_m, mm\text{ol}/kg$	90,91	81,30	85,4700	78,125	74,07	67,11
R^2	0,999	0,997	0,968	0,998	0,995	0,994
Forma II						
$K_L, m^3/mm\text{ol}$	0,0361	0,0327	0,0349	0,0330	0,0317	0,0289
$Q_m, mm\text{ol}/kg$	109,89	99,01	104,17	103,09	99,01	86,95
R^2	0,995	0,996	0,997	0,996	0,996	0,994
Forma III						
$K_L, m^3/mm\text{ol}$	0,0420	0,0366	0,0400	0,0389	0,0383	0,0367
$Q_m, mm\text{ol}/kg$	102,14	94,05	97,67	95,68	92,44	78,61
R^2	0,962	0,945	0,970	0,957	0,937	0,908
Forma IV						
$K_L, m^3/mm\text{ol}$	0,0404	0,0346	0,0389	0,0372	0,0359	0,0333
$Q_m, mm\text{ol}/kg$	104,28	97,05	99,23	97,90	95,64	82,47
R^2	0,962	0,945	0,970	0,957	0,937	0,908
Forma V						
$K_L, m^3/mm\text{ol}$	0,0486	0,0459	0,0486	0,0507	0,0525	0,0463
$Q_m, mm\text{ol}/kg$	92,52	80,37	85,96	80,44	75,02	67,91
R^2	0,999	0,998	0,997	0,998	0,995	0,994

Tabela 5. cd.
Table 5. cont.

Parametr	Węgiel aktywny					
	R/400E/40AIRgśd	R/400E+40/AIRgś	R/400E/80CO2gśd	R/400E+80/80CO2dś	R/400E/40CO2dś	R/400E+40/40CO2dś
Izoterma Freundlicha						
K_F , mmol/kg	6,24	5,49	5,97	5,73	5,59	4,95
$1/n$	0,60	0,59	0,59	0,60	0,58	0,56
R^2	0,970	0,963	0,968	0,972	0,964	0,968

4. Podsumowanie

Uzyskane wyniki badań potwierdziły istotny wpływ warunków prowadzenia procesu (temperatury i pH roztworu) na adsorpcję jonów ołowiu na węglu aktywnym ROW 08 Supra. W przypadku adsorpcji z roztworów o pH 2, 4 i 6 najwyższe pojemności uzyskano dla pH 6 (ponad 50 mmol/kg), a bardzo niskie gdy pH wynosiło 2 (około 10 mmol/kg). Przebadano adsorpcję z roztworu o temperaturze 20, 30 i 40°C i stwierdzono, że im wyższa temperatura tym większa skuteczność adsorpcji.

Przedstawiona w pracy modyfikacja węgla aktywnych może mieć wpływ na adsorpcję Pb (II). Obie metody modyfikacji węgla podane w pracy (sposób konwencjonalny w piecu obrotowym i przy użyciu elektrycznego ogrzewania węgla na stanowisku SEOW) mają pozytywny wpływ na wielkość adsorpcji Pb (II). Spośród wielu sposobów modyfikacji najkorzystniejsza ze względu na adsorpcję jonów Pb(II) jest modyfikacja podczas elektrycznego ogrzewania węgla do 400°C i chłodzeniu powietrzem w ilości 40 dm³/h (R/400E/40AIRgśd). Wszystkie otrzymane sorbenty w wyniku modyfikacji na stanowisku SEOW charakteryzowały

się zwiększoną adsorpcją Pb(II). W przypadku modyfikacji w piecu obrotowym wyższe pojemności adsorpcyjne uzyskano tylko dla niektórych węgla aktywnych (modyfikowanych w 800°C).

*Praca została przygotowana w ramach Badań statutowych
BS_PB- 401-301-12.*

Literatura

1. **Abdel-Nasser A., El-Hendawy A.A.:** *The role of surface chemistry and solution pH on the removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions via effective adsorbents from low-cost biomass.* J. Hazard. Mater., 167, 260–267 (2009).
2. **Ahn C.K., Park D., Woo S.H., Park J.M.:** *Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants.* J. Hazard. Mater., 164, 1130–1136 (2009).
3. **Ahmedna M., Marshall W.E., Husseiny A.A., Rao R.M., Goktepe I.:** *The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals,* Water Res., 38, 1062–1068 (2006).
4. **Aroua M.K., Yin C.Y., Lim F.N., Kan W.L., Daud W.M.A.W.:** *Effect of impregnation of activated carbon with chelating polymer on adsorption kinetics of Pb²⁺.* J. Hazard. Mater., 166, 1526–1529 (2009).
5. **Ayyappan R., Carmalin A.S., Swaminathan K., Sandhya S.:** *Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes.* Process. Biochem., 40, 1293–1299 (2005).
6. **Boehm H.P.:** *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons.* Carbon, 32, 759–769 (1994).
7. **Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oleś A.:** *Assessing the influence of the presence of heavy metals adsorbed on activated carbon on the efficiency of degradation of phenol using selected oxidizing agents.* Soc. Ecological and Chemistry Engineering S; 19(2):249–257 (2012).
8. **Dąbek L., Kulig E.:** *Sorpcja jonów ołowiu(II) na węglu aktywnym w obecności kwasów humusowych.* Inż. Ochr. Środ., 3, 409–414 (2000).
9. **Gercel Ö., Gercel H.F.:** *Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of Euphorbia rigida.* Chem. Eng. J., 132, 289–297 (2007).
10. **Giraldo-Gutierrez L., Moreno-Pirajan J.C.:** *Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust.* J. Anal. Appl. Pyrolysis, 81, 278–284 (2008).
11. **Goel J., Kadirvelu K., Rajagopal C., Garg V.K.:** *Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies.* J. Hazard. Mater., 125, 211–220 (2005).

12. **Hamdaoui O., Naffrechoux E.:** *Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon.* J. Hazard. Mater., 147, 381–394 (2007).
13. **Khezami L., Capart R.:** *Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies.* J. Hazard. Mater., B123, 223–231 (2005).
14. **Lach J.:** *Wpływ sposobu modyfikacji węgla aktywnych na adsorpcję metali ciężkich.* Seria Monografie 197, Wyd. P. Cz., Częstochowa 2011.
15. **Lach J., Ociepa E., Stępnia L.:** *Sorpcja metali ciężkich na utlenionych węglach.* Inż. Ochr. Środ., 9/2, 161–171 (2006).
16. **Lach J., Okoniewska E., Stępnia L., Ociepa E.:** *Wpływ pola ultradźwiękowego na adsorpcję kationów kadmu.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15(3), 2142–2157 (2013).
17. **Malik D.J., Strelko V., Streat M., Puziy A.M.:** *Characterisation of novel modified active carbons and marine algal biomass for the selective adsorption of lead.* Water Res., 36, 1527–1538, (2002).
18. **Nadeem M., Shabbir M., Abdullah M.A., Shah S.S., McKay G.:** *Sorption of cadmium from aqueous solution by surfactant-modified carbon adsorbents.* Chem. Engineering J., 148, 365–370 (2009).
19. **Ociepa-Kubicka A., Ociepa E.:** *Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi.* Inż. Ochr. Środ. 15(2) (2012).
20. **Okoniewska E., Lach J., Stępnia L., Ociepa E.:** *Modyfikacja węgla aktywnych z wykorzystaniem pola ultradźwiękowego.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15(1), 2563–2572 (2013).
21. **Rao M., Rao G.P., Seshaiha K., Chudary N.V., Wang M.C.:** *Activated carbon from Ceiba pentandra hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions.* Waste Manage., 28, 849–858 (2008).
22. **Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S.:** *Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell.* J. Coll. Interf. Sci., 279(2), 307–313 (2004).
23. **Singh C.K., Sahu J.N., Mahalik K.K., Mohanty C.R., Mohan B.R., Meikap B.C.:** *Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid.* J. Hazard. Mater., 153, 221–228 (2008).
24. **Świątkowski A., Pakuła M., Biniak S., Walczyk M.:** *Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ion.* Carbon, 9, 42, 3057–3069 (2004).

25. **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., 35, 123–130 (2005).
26. **Wilson K., Yang H., Seo C.W., Marshall W.E.:** *Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells.* Bioresource Technol., 97, 2266–2270 (2006).
27. **Zhang K., Cheung W.H., Valis M.:** *Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions.* Chemosphere, 60, 1129–1140 (2005).

Adsorption of Lead on ROW 08 Supra Modified Activated Carbon

Abstract

The presented work is aimed at comparing two types of gaseous modification: conventional with the use of external source of energy (heat) and originally developed method with Joule heat generated during the flow of electrical current through a carbon bed. Conventional modification of ROW 08 Supra activated carbon was conducted in a rotary furnace in the atmosphere of (1) steam and carbon dioxide at temperature of 400 and 800°C and (2) air at the temperature of 400°C. The modification of activated carbon in the electric heating experimental system (referred to as SEOW) occurred in the process of heating of activated carbon during the flow of electric current through the carbon bed up to 400°C, followed by cooling down with the air or carbon dioxide. Both methods for modification of activated carbons allowed for increasing adsorption capacity towards ions Pb(II). The advantage of heating the activated carbon with the electric heating experimental system (SEOW) required far less energy than in case of conventional method (up to many fold).

In case of modified carbon ROW 08 Supra, the increased adsorption efficiency was obtained for coals modified at 800°C and the carbon modified at 400°C with the participation of water vapor. As a result of modification of the SEOW carbons for all analyzed activated carbons, the adsorption percentage increased. Among all the modified activated carbon, the highest adsorption capacity has been given to carbon modified to SEOW through heating it to 400°C and air cooling as well.

The results are described by the means of Freundlich and Langmuir isotherm. In order to determine the coefficients of Langmuir isotherm, five different rectilinear forms were used. Among the analyzed issues the best fit to the experimental results obtained for the I Langmuir isotherms (the highest values of the coefficients R^2).

The impact of pH and temperature on the effectiveness within the adsorption solution of Pb (II) was also analyzed. The most effective adsorption of lead from solutions of pH 2, 4, and 6 occurred at the highest pH, but the differences between the adsorption solution at pH 6 and pH 8 has been low. Within the adsorption from solutions having a pH of 2 a very little adsorption of lead was observed. Furthermore the size of adsorption of solutions at 20, 30 and 40°C was analyzed as well. What has been found is that through increasing the temperature the efficiency of the adsorption process within Pb (II) is raised.

Słowa kluczowe:

adsorpcja, ołów, izoterma Langmuira

Keywords:

adsorption, lead, Langmuir isotherm