

Ewa OKONIEWSKA

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

Sorpcja chromu Cr(VI) w obecności kwasu benzoesowego na wybranych węglach aktywnych

Węgłe aktywne wykorzystywane są do oczyszczania wody i ścieków m.in. ze związków organicznych. Ze względu na to, że na powierzchni węgla aktywnych znajdują się grupy funkcyjne o różnym charakterze, mogą sorbować także jony m.in. metali ciężkich.

W pracy przedstawiono wyniki sorpcji chromu Cr(VI) przy dwóch wartościach pH: wyjściowym, wynoszącym ok. 4,8 oraz 7 z roztworów jednoskładnikowych oraz z roztworu zawierającego także związek organiczny, którym był kwas benzoesowy.

Przeanalizowano wpływ jednoczesnej obecności kwasu benzoesowego na wielkość pojemności sorpcyjnej węgla aktywnych WG-12, F-300 i ROW 08 w stosunku do chromu Cr(VI). Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku sorpcji Cr(VI) z roztworów jedno- i dwuskładnikowych przy wyjściowym pH roztworu największe pojemności sorpcyjne uzyskano dla węgla F-300, nieco mniejsze na węglu WG-12, natomiast najmniejsze dla węgla aktywnego ROW 08. W przypadku sorpcji z roztworu o pH = 7 największe pojemności sorpcyjne uzyskano dla węgla ROW 08, następnie dla F-300, najmniejsze dla WG-12.

Słowa kluczowe: sorpcja, węgiel aktywny, chrom, kwas benzoesowy

Wstęp

Zdolności węgla aktywnego do adsorpcji elektrolitów z ich roztworów zaobserwowano po raz pierwszy kilkadziesiąt lat temu. Od tego czasu coraz częściej pojawiają się doniesienia o wykorzystaniu tych zdolności do usuwania różnych jonów z roztworów wodnych i organicznych lub korekcji ich składu [1-3].

Najistotniejszy wpływ na jonowymienne właściwości węgla aktywnych ma chemiczny charakter ich powierzchni oraz rodzaj ugrupowań tlenowych, zwanych ogólnie tlenkami powierzchniowymi. Ugrupowania te tworzą się podczas procesu aktywacji i w zależności od użytego surowca oraz od temperatury, w jakiej węgiel opuszczający piec aktywacyjny kontaktuje się z tlenem z powietrza, mają one charakter kwasowy lub zasadowy. Zazwyczaj przemysłowe węgle aktywne zawierają na swej powierzchni zarówno tlenki o charakterze zasadowym, jak i kwasowym, dzięki czemu wykazują selektywne właściwości wobec kationów i anionów [4, 5].

W wodzie mogą występować różne związki organiczne pochodzące ze ścieków komunalnych i przemysłowych, z naturalnego rozkładu pozostałości zwierzęcych i roślinnych oraz z procesów chlorowania wody pitnej. Ponieważ wiele z tych sub-

stancji jest szkodliwych dla organizmów żywych, a dodatkowo pogarsza właściwości organoleptyczne wody, dlatego zachodzi konieczność ich usuwania z wody stosowanej zarówno do celów komunalnych, jak i przemysłowych. W środowisku wodnym zanieczyszczenia organiczne mogą występować jednocześnie z rozpuszczonymi jonami metali ciężkich. Taka sytuacja może wpłynąć na zmniejszenie lub zwiększenie pojemności sorpcyjnych węgla aktywnych [6]. Celem badań było porównanie wyników sorpcji jonów Cr(VI) i kwasu benzoowego z roztworów jedno- i dwuskładnikowych.

1. Materiały i metody

1.1. Użyte adsorbenty węglowe

W badaniach użyte zostały trzy dostępne na rynku krajowym węgle aktywne. Jeden z nich to produkowany w Polsce w firmie Gryfskand w Hajnówce węgiel WG-12. Dwa pozostałe to produkowane za granicą węgle aktywne - ROW 08 (Norit w Belgii) i F-300 (Chemviron w Holandii). Wszystkie trzy wymienione węgle aktywne przeznaczone są do uzdatniania wody do picia. Węgla te różnią się między sobą kształtem uziarnienia, masą nasypową i wielkością powierzchni właściwej. Charakterystykę techniczną badanych węgli aktywnych zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne węgli aktywnych (PN-90/C-97555)

Table 1. The physicochemical characteristics of activated carbons

Wskaźnik	Wartość		
	WG-12	F-300	ROW 08
Gęstość nasypowa, g/l	420	542	381
Nasiąkliwość wodna, ml/g	0,82	0,61	0,97
Wytrzymałość mechaniczna, %	98	93	98
pH wyciągu wodnego	10,1	6,8	8,6
Liczba metylenowa (LM)	30	28	30
Liczba jodowa, mg/g	1050	1060	1098

W pierwszej części badań węgle aktywne WG-12 i ROW 08 poddano częściowej obróbce, która polegała na usunięciu alkalicznych soli wapnia, magnezu, sodu i potasu, zawartych w popiele, za pomocą 10% roztworu HCl, dokładnym wypłukaniu wodą destylowaną do osiągnięcia pH wyciągu wodnego około 7 i wysuszeniu w suszarce w temperaturze około 105°C. Ze względu na wartość pH = 6,8 węgla aktywnego F-300 został on tylko dokładnie przepłukany wodą destylowaną i również wysuszony.

1.2. Pomiary adsorpcyjne

Badania prowadzono dwuetapowo. W pierwszej kolejności wykonano badania sorpcji z roztworów jednoskładnikowych zawierających chrom(VI) lub kwas benzoosowy, natomiast etap drugi polegał na określeniu pojemności sorpcyjnej chromu(VI) w obecności kwasu benzoosowego o określonym stężeniu. Badania prowadzono w kolbach zawierających roztwór o objętości 0,25 dm³, do którego dodawano po 1 g suchego węgla aktywnego. Próbki wytrząsano przez 3 godziny, a następnie odstawiano na kolejne 21 godzin do uzyskania stężenia równowagowego. Po tym czasie oznaczano stężenia końcowe chromu(VI) bądź kwasu benzoosowego przy użyciu spektrofotometru Helios α przy długościach fal wynoszących:

- $\lambda = 540$ nm dla chromu(VI),
- $\lambda = 272$ nm dla kwasu benzoosowego.

Chrom(VI) oznaczono metodą spektrofotometryczną z dwufenylokarbazydem, zgodnie z PN [7].

Badania sorpcji z roztworów jednoskładnikowych wykonano dla następujących stężeń początkowych:

- 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 mmol/dm³ (Cr(VI)),
- 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 mmol/dm³ (kwas benzoosowy).

Badania sorpcji chromu w obecności kwasu benzoosowego wykonano dla następujących warunków procesu:

- 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 mmol/dm³ (Cr(VI)),
- 1,2; 2,0 mmol/dm³ (kwas benzoosowy).

Badania prowadzono dla roztworów o pH wyjściowym wynoszącym ok. 4,8 oraz pH = 7. Wyższą wartość odczynu roztworu uzyskiwano poprzez dodanie 0,1 molowego NaOH.

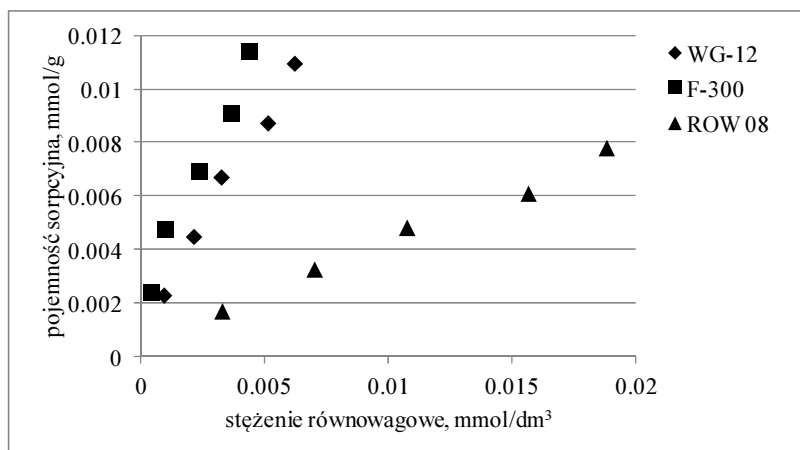
2. Wyniki badań i ich omówienie

2.1. Sorpcja z roztworów jednoskładnikowych

2.1.1. Sorpcja chromu(VI)

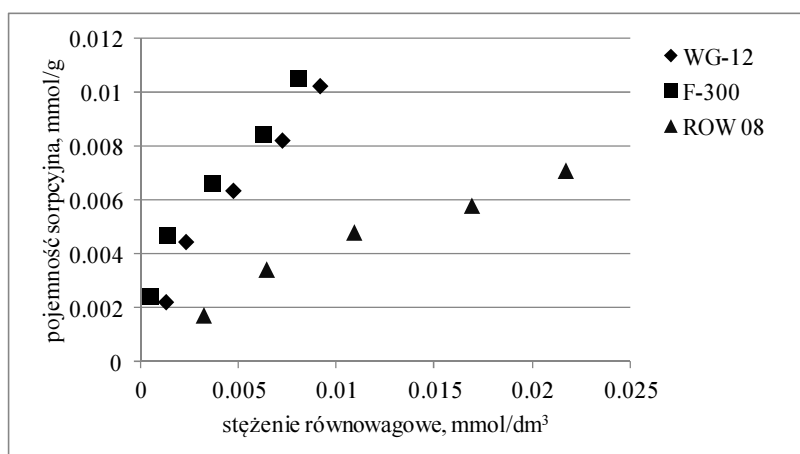
W celu oceny zdolności badanych węgli aktywnych wyznaczono izotermy adsorpcji chromu Cr(VI). Izotermy adsorpcji Cr(VI) na węglach WG-12, F-300 i ROW 08 Supra przy pH wyjściowym roztworu oraz pH = 7 pokazano na rysunkach 1 i 2.

Jak wynika z danych przedstawionych na tych rysunkach, największą pojemnością adsorpcyjną wobec anionu chromianowego charakteryzował się węgiel F-300, nieco mniejszą WG-12. W przypadku sorpcji Cr(VI) na węglu ROW 08 Supra uzyskano zdecydowanie wyższe stężenia końcowe niż w przypadku sorpcji na dwóch pozostałych węglach aktywnych. Zależność ta występuje zarówno w przypadku sorpcji z roztworu wyjściowego, jak i z roztworu o pH = 7.



Rys. 1. Izotermy adsorpcji Cr(VI) przy pH wyjściowym roztworu

Fig. 1. Adsorption isotherms of chromium(VI) at the initial pH of the solution



Rys. 2. Izotermy adsorpcji Cr(VI) z roztworu o pH = 7

Fig. 2. Adsorption isotherms of chromium(VI) at the pH = 7 of the solution

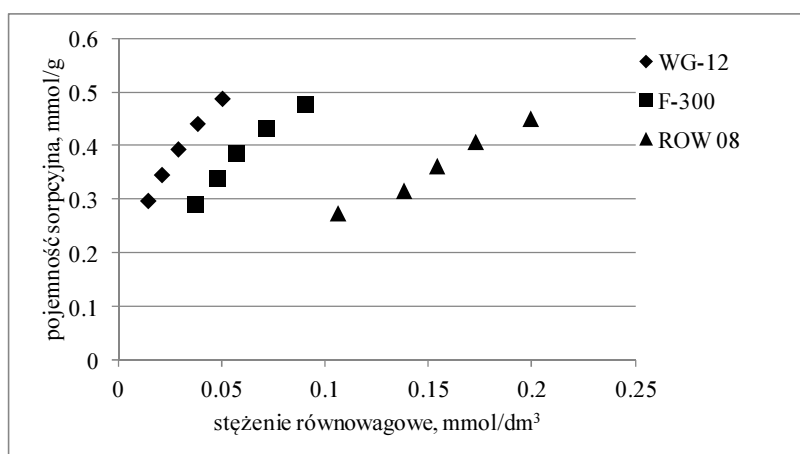
W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że sorpcja chromu(VI) przebiega skuteczniej, gdy proces prowadzony jest z roztworu o niższym pH.

2.1.2. Sorpcja kwasu benzoowego

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono izotermy adsorpcji kwasu benzoowego na węglach WG-12, F-300 i ROW 08 Supra przy pH wyjściowym roztworu oraz pH = 7.

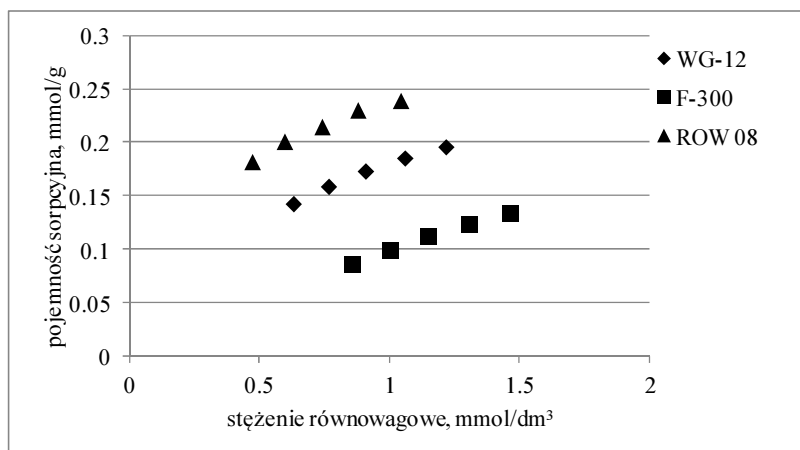
W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że adsorpcja z roztworów o pH wyjściowym jest znacznie skuteczniejsza niż z roztworów o pH = 7. Uży-

skane wyniki pojemnořci adsorpcyjnych są nawet 3-krotnie wyŹsze. Przeprowadzone badania wykazały, Źe sorpcja kwasu benzoosowego z roztworu jednoskładnikowego o pH wyjściowym z największą efektywnořci zachodzi na węglu WG-12, a z najmniejszą na węglu ROW 08 Supra. Inną tendencj zaobserwowano w przypadku sorpcji kwasu benzoosowego z roztworu jednoskładnikowego o pH = 7. Tu najlepszym sorbentem okazał się wownie węgiel ROW 08 Supra. Najmniejszą pojemnořci adsorpcyjną cechował się natomiast węgiel F-300. Około dwukrotnie wyŹsze pojemnořci sorpcyjne węgłi w stosunku do kwasu benzoosowego odnotowano, gdy proces sorpcji prowadzony był z roztworu o pH wyjściowym.



Rys. 3. Izotermy adsorpcji kwasu benzoosowego przy pH wyjściowym roztworu

Fig. 3. Adsorption isotherms of benzoic acid at the initial pH of the solution



Rys. 4. Izotermy adsorpcji kwasu benzoosowego z roztworu o pH = 7

Fig. 4. Adsorption isotherms of benzoic acid at the pH = 7 of the solution

Izotermy sorpcji kwasu benzoowego oraz Cr(VI) z roztworów jednoskładnikowych na badanych węglach aktywnych opisano równaniami Freundlicha i Langmuira. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelach 2 i 3.

Tabela 2. Współczynniki izoterm Freundlicha i Langmuira dla chromu(VI)

Table 2. Coefficients of Freundlich and Langmuir isotherms for chromium(VI)

Typ węgla	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	n	K_F	R^2	q_m mmol/g	K_L dm ³ /mmol	R^2
pH wyjściowe						
WG-12	0,821	0,695	0,9959	0,028	93,82	0,9978
F-300	0,632	0,333	0,9847	0,015	419,72	0,9942
ROW 08	0,861	0,231	0,9963	0,025	21,36	0,9987
pH = 7						
WG-12	0,733	0,319	0,9709	0,025	76,60	0,9781
F-300	0,494	0,109	0,9843	0,011	583,28	0,9918
ROW 08	0,720	0,115	0,9774	0,017	36,07	0,9926

Tabela 3. Współczynniki izoterm Freundlicha i Langmuira dla kwasu benzoowego

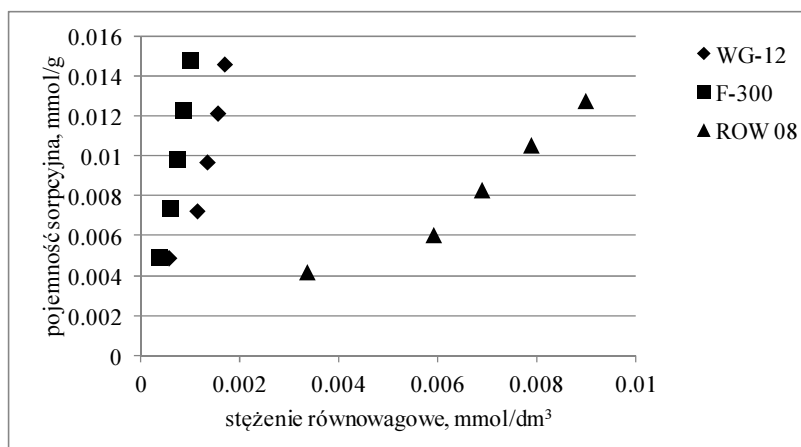
Table 3. Coefficients of Freundlich and Langmuir isotherms for benzoic acid

Typ węgla	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	n	K_F	R^2	q_m mmol/g	K_L dm ³ /mmol	R^2
pH wyjściowe						
WG-12	0,404	1,631	0,9998	0,635	58,30	0,9899
F-300	0,566	1,899	0,9908	0,893	12,94	0,9973
ROW 08	0,824	1,690	0,9779	1,734	1,72	0,9706
pH = 7						
WG-12	0,486	0,179	0,9956	0,330	1,20	0,9997
F-300	0,826	0,098	0,9955	0,656	0,18	0,9973
ROW 08	0,350	0,238	0,9914	0,325	2,67	0,9973

Równania Freundlicha i Langmuira opisują z dużą dokładnością wyznaczone w toku badań izotermy sorpcji. Wszystkie uzyskane współczynniki korelacji R^2 są wyższe od wartości 0,9.

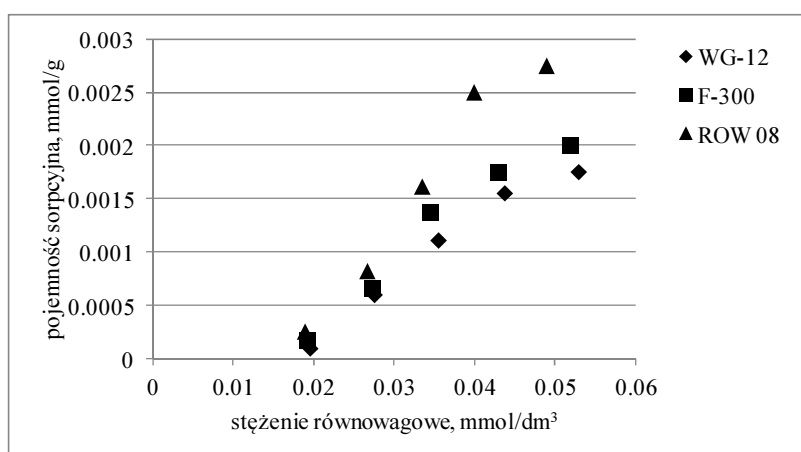
2.2. Sorpcja chromu Cr(VI) w obecności kwasu benzoowego

W toku dalszych badań dokonano pomiarów sorpcji anionu chromianowego z roztworów zawierających Cr(VI) ($C_0 = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$ i $0,05$ mmol/dm³) oraz kwas benzoowy ($C_0 = 1,2$ i $2,0$ mmol/dm³). Sorpcję prowadzono z roztworów o pH wyjściowym i o pH = 7. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach 5-8.



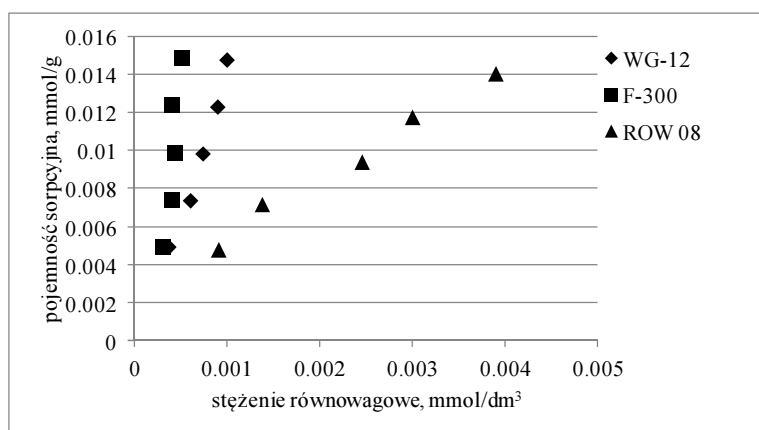
Rys. 5. Izotermy adsorpcji Cr(VI) w obecności kwasu benzoowego o stężeniu 1,2 mmol/dm³ przy pH wyjściowym

Fig. 5. Adsorption isotherms of chromium(VI) in the presence of benzoic acid at the concentration of 1.2 mmol/dm³ at the initial pH of the solution



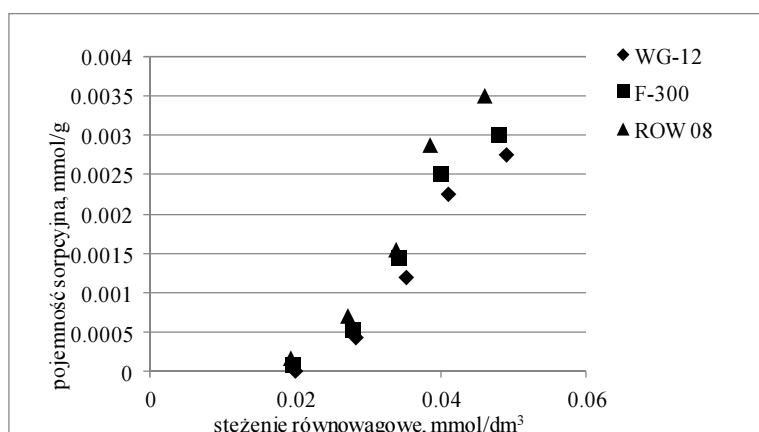
Rys. 6. Izotermy adsorpcji Cr(VI) w obecności kwasu benzoowego o stężeniu 1,2 mmol/dm³ przy pH = 7

Fig. 6. Adsorption isotherms of chromium(VI) in the presence of benzoic acid at the concentration of 1.2 mmol/dm³ at the pH = 7 of the solution



Rys. 7. Izotermy adsorpcji Cr(VI) w obecności kwasu benzoowego o stężeniu 2,0 mmol/dm³ przy pH wyjściowym

Fig. 7. Adsorption isotherms of chromium(VI) in the presence of benzoic acid at the concentration of 2.0 mmol/dm³ at the initial pH of the solution



Rys. 8. Izotermy adsorpcji Cr(VI) w obecności kwasu benzoowego o stężeniu 2,0 mmol/dm³ przy pH = 7

Fig. 8. Adsorption isotherms of chromium(VI) in the presence of benzoic acid at the concentration of 2.0 mmol/dm³ at the pH = 7 of the solution

Przeprowadzone badania wykazały, że sorpcja anionu chromianowego z roztworów zawierających chrom sześciowartościowy i kwas benzoowy przebiega z bardzo dużą efektywnością w środowisku kwaśnym, natomiast w bardzo małym stopniu, gdy prowadzona jest z roztworu o pH = 7. Stwierdzono, że wzrost stężenia początkowego Cr(VI) powoduje podwyższenie uzyskanych jego stężeń końcowych w roztworze.

Sorpcja chromu(VI) z roztworów modelowych o pH wyjściowym z największą skutecznością przebiegała na węglu F-300, z nieco mniejszą na WG-12, natomiast

węgiel ROW 08 Supra okazał się zdecydowanie słabszym sorbentem od dwóch pozostałych węgli użytych do badań.

Inną zależność zaobserwowano w przypadku sorpcji Cr(VI) z roztworu dwuskładnikowego o $\text{pH} = 7$. Tu największymi zdolnościami sorpcyjnymi wykazał się węgiel ROW 08 Supra, a najmniejszymi WG-12. Niemniej jednak na wszystkich węglach sorpcja zaszła w bardzo znikomym stopniu.

3. Dyskusja wyników

Porównanie izoterm sorpcji chromu sześciowartościowego wyznaczonych z roztworów jedno- oraz dwuskładnikowych pozwoliło ocenić wpływ związków organicznych na efekty sorpcji anionu chromianowego.

Obecność kwasu benzoosowego w postaci zjonizowanej wpłynęła zasadniczo na pogorszenie efektów sorpcji anionu chromianowego. Fakt ten wynikał zapewne stąd, że przy $\text{pH} = 7$ kwas ten występował w formie zjonizowanej, wobec czego nastąpiła silna konkurencja pomiędzy jonami chromu i zdysocjowaną formą kwasu. Stężenia kwasu benzoosowego w roztworach modelowych były zdecydowanie wyższe od stężeń jonów chromu. Uzyskane wyniki potwierdzają doniesienia literaturowe, z których wynika, że na pojemności sorpcyjne węgli aktywnych w stosunku do Cr(VI) wpływa ujemnie obecność w dużym stężeniu innych anionów [8].

W przypadku sorpcji Cr(VI) prowadzonej przy pH wyjściowym z roztworu zawierającego jednocześnie anion chromianowy i kwas organiczny uzyskano wyższe efekty adsorpcji niż w sytuacji, gdy proces prowadzono z roztworu jednoskładnikowego. Ponieważ kwas benzoosowy występował w postaci cząsteczek i sorbował się najprawdopodobniej według mechanizmu cząsteczkowego, nie było konkurencji między nim a jonami chromu, sorbowanymi według mechanizmu wymiany jonowej. Ponadto pH wyjściowe omawianych roztworów dwuskładnikowych wahało się w przedziale od 2,1 do 3,5, natomiast wartości pH roztworów jednoskładnikowych zawierających sam chrom wynosiły od 4,3 do 4,8. Wyższe efekty adsorpcji Cr(VI) z mieszaniny dwuskładnikowej mogły być zatem rezultatem prowadzenia jej przy niższych wartościach pH , co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [9].

Jak wykazały przeprowadzone badania, istotnym parametrem prowadzenia procesu sorpcji zarówno związków organicznych, jak i chromu sześciowartościowego na węglach aktywnych jest pH roztworu, z którego zachodzi sorpcja. Autorzy pracy [2] podkreślają, że wpływ pH oczyszczanej wody jest szczególnie wyraźny, gdy znajdują się w niej słabe elektrolity organiczne lub nieorganiczne.

Uzyskane wyniki badań pokrywają się z danymi doświadczalnymi zamieszczonymi w literaturze, które wyraźnie wskazują, że zjonizowana forma adsorbentu ulega słabszej adsorpcji od jego formy obojętnej. Efekt ten przypisywany jest głównie hydratacji formy zjonizowanej. W przypadku substancji organicznych o charakterze kwasowym wartości pH roztworu < 7 sprzyjają adsorpcji, ponieważ ich dysocjacja jest cofnięta. Odwrotnie jest w przypadku słabych elektrolitów o charakterze zasadowym [2].

W przypadku chromu sześciowartościowego, zgodnie z doniesieniami literaturowymi, adsorpcja lepiej zachodzi w środowisku kwaśnym, gdzie występuje jako jon dwuchromianowy ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), słabiej w roztworze o $\text{pH} = 7$, wówczas jest obecny w roztworze w postaci CrO_4^{2-} [8, 9]. Przeprowadzone badania potwierdziły, że efekty adsorpcji Cr(VI) są tym lepsze, im niższe jest pH roztworu, z którego prowadzony jest proces.

Analiza użytego do badań kwasu organicznego również była zależna od pH roztworu. W przypadku sorpcji kwasu benzoowego prowadzonej z roztworów o pH wyjściowym był on w największym stopniu usuwany na węglach WG-12 i F-300, a w najmniejszym na ROW 08 Supra. Inną zależność zaobserwowano, gdy proces prowadzony był z roztworów o $\text{pH} = 7$. W tym przypadku najlepszym adsorbentem okazał się węgiel ROW 08 Supra, a najmniejszymi właściwościami adsorpcyjnymi cechował się węgiel F-300.

W przypadku sorpcji chromu sześciowartościowego z roztworów jednoskładnikowych najniższe stężenia końcowe uzyskiwano, gdy proces prowadzony był na węglu F-300, nieco wyższe w przypadku sorpcji na węglu WG-12, a zdecydowanie najwyższe, gdy proces prowadzono na węglu ROW 08 Supra. Podobną zależność zaobserwowano, gdy sorpcję chromu sześciowartościowego prowadzono z roztworu dwuskładnikowego o pH wyjściowym.

Adsorpcja Cr(VI) z roztworu dwuskładnikowego prowadzona przy $\text{pH} = 7$ najskuteczniej przebiegała na węglu ROW 08 Supra, a najmniej na WG-12, niemniej jednak na wszystkich badanych węglach sorpcja zaszła w nieznacznym stopniu.

Wnioski

1. Efekty sorpcji Cr(VI) są tym lepsze, im niższe jest pH roztworu, z którego prowadzony jest proces. Obecność związków organicznych w formie zjonizowanej wpływa znacząco na pogorszenie efektów sorpcji chromu sześciowartościowego.
2. Na możliwość usuwania związków organicznych na węglach aktywnych ma wpływ pH roztworu, z którego prowadzony jest proces. Zjonizowana forma związków organicznych ulega adsorpcji w mniejszym stopniu od ich obojętnej formy.

Podziękowanie

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego BS/PB-401-301/12.

Literatura

- [1] Jankowska H., Starostin L., Właściwości jonowymienne węgli aktywnych, *Przemysł Chemiczny* 1983, 8, 440-443.
- [2] Jankowska H., Neffe S., Adsorpcyjne i jonowymienne właściwości węgli aktywnych o utlenionej powierzchni, *Ochrona Środowiska* 1987, 2-3, 32-33.

- [3] Sato S. et al., Influence of activated carbon surface acidity on adsorption of heavy metal ions and aromatic from aqueous solution, *Applied Surface Science* 2007, 253, 8554-8559.
- [4] Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* 2004, 42, 83-94.
- [5] Ania C.O. et al., Influence of oxygen-containing functional groups on activated carbon adsorption of selected organic compounds, *Fuel Process. Technol.* 2002, 79, 265-271.
- [6] Ayranci E., Duman O., Adsorption of aromatic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification, *Journal of Hazardous Materials* 2006, B136, 542-552.
- [7] PN-77/C-04604.02 Woda i ŝcieki. Badania zawartoŝci chromu. Oznaczanie chromu ogólnego metodą kolorymetryczną z dwufenylokarbazydem.
- [8] Lach J., Wpływ obecnoŝci anionów siarczanowych i chlorkowych na sorpcję anionu chromianowego, *Materiały III Konferencji Naukowo-Technicznej Węgiel aktywny w ochronie ŝrodowiska*, Wyd. Politechniki Częŝochowskiej, Częŝochowa-Poraj 2002, 158-168.
- [9] Lach J., Biniak S., Walczyk M., Wpływ utleniających modyfikacji powierzchni węgla aktywnego na pojemnoŝci sorpcyjne w stosunku do Cr(III) i Cr(VI). *Materiały V Konferencji Naukowo-Technicznej Węgiel aktywny w ochronie ŝrodowiska i przemyŝle*, Wyd. Politechniki Częŝochowskiej, Częŝochowa-Białowieża 2006, 62-69.

Sorption of Chromium Cr(VI) in the Presence of Benzoic Acid on Selected Activated Carbons

The activated carbons are used for water treatment among others in eliminating organic compounds. Due to the fact that on the surface of activated carbons there are functional groups of different nature they can also absorb ions among others of heavy metals. The results of sorption of chromium Cr(VI) at two pH values were presented: output ratio of about 4.8 and 7 of solutions of mono-and from a solution containing the organic compound, which was benzoic acid. The influence of the simultaneous presence of benzoic acid to the size of the sorption capacity of activated carbons WG-12, F-300 and RD 08 for chromium Cr(VI). The study showed that for sorption of Cr(VI). One of the solutions and the original binary output pH largest sorption capacity was obtained for the carbon F-300, slightly lower for carbon WG-12, and the lowest for the activated carbon ROW 08 In the case of adsorption from solution at pH = 7, the largest adsorption capacities for carbon achieved ROW 08, then the F-300, the smallest were observed for the WG-12.

Keywords: sorption, activated carbon, chromium, benzoic acid