

Joanna LACH<sup>1</sup>, Ewa OCIEPA<sup>1</sup> i Lidia WOLNY<sup>1</sup>

## SORPCJA CHROMU Z ROZTWORÓW W OBECNOŚCI JONÓW METALI CIĘŻKICH NA WĘGLU ROW 08

### SORPTION OF CHROMIUM FROM SOLUTIONS ON ROW 08 CARBON IN THE PRESENCE OF HEAVY METAL IONS

**Abstrakt:** Przedstawiono badania sorpcji chromu(III), występującego w roztworach wodnych w formie kationu, i Cr(VI) występującego jako anion na węglu aktywnym ROW 08. Proces ten prowadzony był z roztworów jednoskładnikowego oraz dwuskładnikowych zawierających dodatkowo kationy ołowiu, kadmu, niklu, miedzi lub cynku. Proces prowadzono z roztworów o pH wyjściowym wynoszącym dla roztworów z Cr(VI) od 5,8 do 7,6, a z Cr(III) od 3,8 do 5,4 oraz dla pH = 6. W przypadku sorpcji Cr(III) obecność w roztworze wszystkich badanych kationów powoduje zmniejszenie efektów sorpcji, przy czym najmniejszy wpływ na to zjawisko ma Cd. Podobne zależności zaobserwowano podczas sorpcji Cr(VI) z roztworów zawierających dodatkowo kation innego metalu ciężkiego. Pomimo tego, że chrom(VI) występuje w postaci anionu, a pozostałe metale ciężkie w postaci kationu, ich obecność w roztworze powoduje zmniejszenie pojemności sorpcyjnych.

**Słowa kluczowe:** sorpcja, węgiel aktywny, metale ciężkie

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. Do najczęściej sorbowanych jonów nieorganicznych należą metale ciężkie [1-3]. 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. Węgłe takie mogą jednocześnie sorbować kationy i aniony. W przypadku sorpcji jonów może ona przebiegać następującymi sposobami:

- jako elektrochemiczna wymiana jonów zewnętrznej powierzchni podwójnej warstwy elektrolitu w roztworze,
- jako równoważna wymiana jonów tego samego znaku na anionowymiennych funkcyjnych grupach powierzchniowych,
- według mechanizmu molekularnego, kiedy na węglu adsorbują się całe cząstki adsorbentu,
- według mechanizmu *quasi*-molekularnego w przypadku obecności w składzie molekuly elektrolitu jonu silnie polaryzującego się.

Najczęściej zjawiska te podczas sorpcji anionów występują jednocześnie z przewagą jednego z mechanizmów. W przypadku adsorpcji kationów najczęstszym mechanizmem jest wymiana jonowa, ale usuwanie jonów może odbywać się również poprzez powstawanie kompleksów powierzchniowych oraz z możliwością zachodzenia procesów redukcji i utleniania, a także wytrącania się w porach nierozpuszczalnych związków (np. wodorotlenków, węglanów) [4].

<sup>1</sup> Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel./fax 34 325 09 17, email: jLach@is.pcz.czest.pl

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 [5-8]. Występowanie w roztworze wodnym różnych jonów nieorganicznych o tym samym znaku ładunku powoduje najczęściej zmniejszenie możliwości sorpcyjnych w stosunku do sorpcji z roztworów jednoskładnikowych [9-11].

Celem niniejszych badań była ocena wpływu obecności w roztworze jonów cynku, miedzi, niklu, kadmu i ołowiu na sorpcję chromu. W badaniach analizowano występowanie chromu w roztworze w postaci kationu Cr(III) i w postaci anionu Cr(VI).

### Metodyka badań

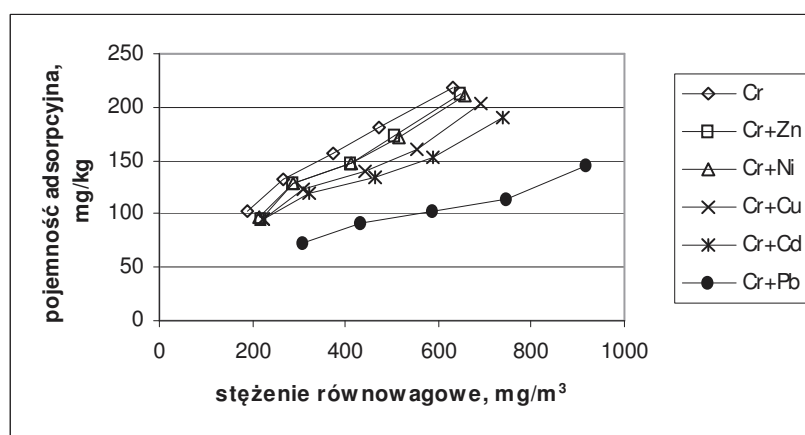
Badania sorpcji prowadzono na granulowanym węglu aktywnym ROW 08 produkowanym przez firmę NORIT. Charakterystyka tego węgla przedstawiona została w pracy [4]. Pomiary sorpcji prowadzono w warunkach statycznych. Do roztworu o odpowiednim składzie i objętości 250 cm<sup>3</sup> dodawano 1 g węgla aktywnego i mieszano przez dwie godziny z intensywnością 190 obr/min, a następnie pozostawiano całość na dalsze 22 h. Czas kontaktu węgla z roztworami - 24 h przyjęto na podstawie wcześniejszych badań ustalania się równowagi sorpcji.

Na węglu aktywnym sorbowano chrom Cr(III), którego roztwór wykonano z CrCl<sub>3</sub> oraz Cr(VI) wykonany z K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Badania prowadzono z roztworu jednoskładnikowego i dwuskładnikowych zawierających: Cr(III) i Pb, Cr(III) i Ni, Cr(III) i Cu, Cr(III) i Zn, Cr(III) i Cd, Cr(III) oraz Cr(VI) i Pb, Cr(VI) i Ni, Cr(VI) i Cu, Cr(VI) i Zn, Cr(VI) oraz Cd, Cr(VI). Izotermy sorpcji chromu(III) i (VI) wykonano dla następujących stężeń początkowych: 600, 800, 1000, 1200 i 1500 mg/m<sup>3</sup> z roztworów jednoskładnikowych i dwuskładnikowych zawierających dodatkowo jeden z metali o stężeniu 600 mg/m<sup>3</sup>. Do przygotowania roztworów metali wykorzystano: Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub> i CdCl<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O. Pomiary sorpcji prowadzono z roztworów o pH naturalnym wynoszącym dla roztworów zawierających: Cr(VI) 6,3÷7,7, Cr(VI)+Pb 6,1÷6,3, Cr(VI)+Cd 5,6÷5,8, Cr(VI)+Ni 5,9÷6,0, Cr(VI)+Cu 5,7÷5,9, Cr(VI)+Zn 5,8÷5,9, Cr(III) 3,8÷4,8, Cr(III)+Pb 4,3÷5,3, Cr(III)+Cd 4,2÷5,4, Cr(III)+Ni 4,5÷5,4, Cr(III)+Cu 4,3÷5,3, Cr(III)+Zn 4,2÷5,4, oraz o pH = 6. Korektę pH wykonywano za pomocą 0,05 M HCl lub 0,05 M NaOH.

### Wyniki badań i ich omówienie

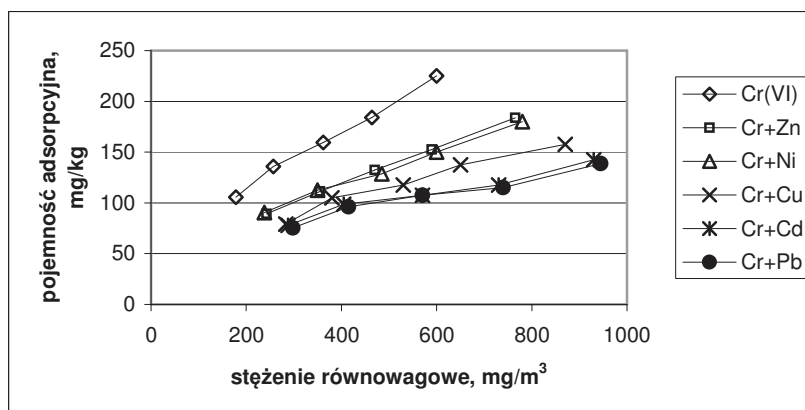
Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono izotermy sorpcji Cr(VI) na węglu ROW 08 z roztworów jedno- i dwuskładnikowych. Pomiary prowadzono z roztworów o pH wyjściowym, wynoszącym od 5,6 do 7,7 w zależności od stężenia Cr(VI) i składu roztworu oraz o pH = 6. Sorpcja chromu(VI) z roztworu jednoskładnikowego o pH wyjściowym (wynoszącym 6,3÷7,7) jest mniejsza niż z roztworu o pH = 6. Uzyskane wyniki są zgodne z wynikami badań innych autorów, według których im wyższe pH, tym mniejsza sorpcja Cr(VI) [12, 13]. Na rezultaty sorpcji w tym przypadku ma wpływ zmiana dysocjacji grup funkcyjnych na powierzchni węglowej, zmiana formy, w jakiej występuje Cr(VI) (przy

pH = 5 dominującą formą jest  $\text{HCrPO}_4^-$ , a przy pH = 8  $\text{CrPO}_4^{2-}$  [13]), czyli zmiana składu jonu oraz jego wartościowości. Według autorów [13], im niższe pH podczas sorpcji Cr(VI), tym większa sorpcja, ponieważ wówczas obok wymiany jonowej zachodzi proces redukcji i sorpcji chromu w formie trójwartościowej (maks. redukcji przy pH = 2). Wpływem wartości pH na sorpcję Cr(VI) z roztworów dwuwartościowych można również tłumaczyć uzyskane wyniki. W przypadku sorpcji chromu z roztworów dwuskładnikowych otrzymano mniejsze wartości pojemności sorpcyjnej niż z roztworu jednoskładnikowego. Najprawdopodobniej jest to wynikiem mechanicznego blokowania porów przez zasorbowane kationy metali ciężkich, pomimo tego, że są one niekonkurencyjne podczas wymiany anionu Cr(VI). Najwyższe różnice otrzymano podczas sorpcji z roztworu zawierającego dodatkowo jon ołowiu.



Rys. 1. Izotermie sorpcji chromu(VI) na węglu ROW 08 z roztworów o pH wyjściowym

Fig. 1. Sorption isotherms of chromium(VI) on activated carbon ROW 08 from solutions of an initial pH



Rys. 2. Izotermie sorpcji chromu(VI) na węglu ROW 08 z roztworów o pH = 6

Fig. 2. Sorption isotherms of chromium(VI) on activated carbon ROW 08 from solutions of pH = 6

Różnice w stopniu usunięciach chromu z roztworu Cr(VI) + Pb i Cr(VI) dochodzą do 20% (tab. 1). Jon ołowiu ma największe wymiary spośród badanych jonów oraz jest najsilniej sorbowany [14]. W przypadku sorpcji z roztworu o pH wyjściowym (dla roztworów dwuskładnikowych wynoszącym od 5,6 do 6,1) te różnice w pojemnościach sorpcyjnych są mniejsze niż dla sorpcji z roztworów o pH = 6. Można to tłumaczyć wpływem kationów metali ciężkich na redukcję Cr(VI) i sorpcję już wówczas konkurencyjnego kationu Cr(III).

Tabela 1

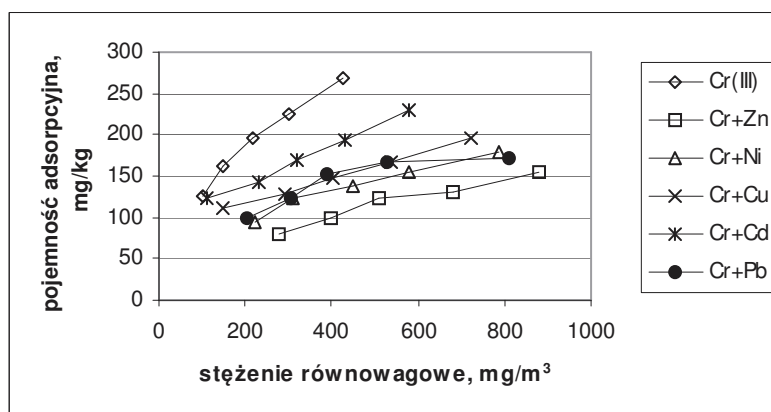
Stopień usuwania chromu(VI) i (III)

Table 1

The degree of removal of chromium(VI) and (III)

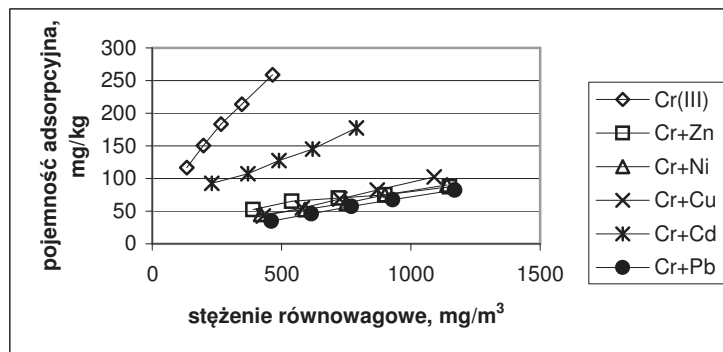
Wartość pH roztworów	Skuteczność usuwania Cr z roztworów [%]					
	Cr	Cr+Zn	Cr+Ni	Cr+Cu	Cr+Cd	Cr+Pb
Cr(III)						
pH wyjśc.	69÷78	23÷35	24÷30	27÷28	47÷67	22÷23
pH = 6	72÷83	41÷53	47÷64	52÷75	61÷82	46÷66
Cr(VI)						
pH wyjśc.	58÷69	57÷64	56÷64	54÷63	51÷63	39÷49
pH = 6	60÷70	49÷60	48÷60	42÷53	38÷52	37÷50

Sorpcja chromu w formie trójwartościowej z roztworu jednoskładnikowego jest skuteczniejsza na węglu ROW 08 niż formy sześciowartościowej (maks. skuteczność usuwania Cr(III) wynosi 83%, a Cr(VI) 70%) - tabela 1. Izotermę sorpcji Cr(III) wykonane w analogiczny sposób jak Cr(VI) zamieszczono na rysunkach 3 i 4. Skuteczniej sorbowany jest kation z roztworu o pH wyższym, wynoszącym 6, niż o pH, wynoszącym od 3,8 do 4,8. Jest to związane z mniejszą dysocjacją grup funkcyjnych zdolnych do wymiany kationów na powierzchni węgla przy niższych wartościach pH. Zmiana pH powoduje również zmianę formy Cr(III). Przy pH = 4 Cr(III) występuje w postaciach: 61,16% Cr<sup>3+</sup>, 38,16% Cr(OH)<sup>2+</sup>, a przy pH = 6 - 0,96% Cr<sup>3+</sup>, 60,61% Cr(OH)<sup>2+</sup>, 38,24% Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> [15].



Rys. 3. Izotermę sorpcji chromu(III) na węglu ROW 08 z roztworów o pH = 6

Fig. 3. Sorption isotherms of chromium(III) on activated carbon ROW 08 from solutions of pH = 6



Rys. 4. Izotermy sorpcji chromu(III) na węglu ROW 08 z roztworów o pH wyjściowym

Fig. 4. Sorption isotherms of chromium(III) on activated carbon ROW 08 from solutions of an initial pH

Obecność w roztworze innych kationów metali ciężkich bardzo skutecznie zmniejsza ilość zasorbowanego chromu. Spośród analizowanych metali ciężkich jedynie obecność kadmu w roztworze wpływa w niewielkim stopniu na sorpcję Cr(III). Jest to jon najslabiej sorbowany na węglach aktywnych spośród badanych jonów metali ciężkich [14]. Szczególnie wyraźne obniżenie sorpcji występuje przy pH wyjściowym, przy którym ilość zdysocjowanych grup funkcyjnych jest znacznie mniejsza niż przy pH = 6.

### Podsumowanie

Na węglu aktywnym ROW 08 zarówno chrom występujący w formie trójwartościowej, jak i sześciowartościowej z roztworów jednoskładnikowych jest usuwany w dużych ilościach. W przypadku sorpcji chromu(III) sorpcja zachodzi ze znacznie większą skutecznością, gdy pH roztworu jest wyższe (czyli dla roztworu o pH = 6 w stosunku do pH wyjściowego wynoszącego 3,8÷4,8). Dodatkowa obecność w roztworze jonów metali ciężkich zmniejsza skuteczność sorpcji dla wszystkich badanych jonów oraz obydwu wartości pH roztworu. Jest to spowodowane przede wszystkim konkurencyjnością tych kationów w trakcie sorpcji, ponieważ dodawane metale ciężkie podobnie jak Cr(III) występują w postaci kationów. Obecność w roztworze jonów kadmu zmniejsza efekty sorpcji, ale w niewielkim stopniu. Pozostałe metale, szczególnie, gdy sorpcja zachodzi z roztworów o niższym pH, bardzo wyraźnie obniżają efekty sorpcji.

W przypadku sorpcji Cr(VI) obecność kationów metali ciężkich obniża sorpcję, ale w mniejszym stopniu niż zaobserwowano to podczas sorpcji kationu Cr(III). W tym przypadku obniżenie efektów sorpcji spowodowane jest najprawdopodobniej blokowaniem dostępu do miejsc aktywnych.

### Podziękowania

Badania częściowo finansowane z BS-401/301/04.

### Literatura

- [1] Strelko V. i Malik D.J.: *Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon*. J. Colloid Interface Sci., 2002, **250**, 213-220.

- [2] Park S.J. i Kim Y.M.: *Adsorption behaviors of heavy metal ions onto electrochemically oxidized activated carbon fibers*. Mater. Sci. Eng., 2005, **391**, 121-123.
- [3] Bansal R.C. i Goyal M.: *Adsorpcja na węglu aktywnym*. WNT, Warszawa 2009.
- [4] Jankowska H., Świątkowski A., Starostin L. i Ławrinienko-Omiecynska J.: *Adsorpcja jonów na węglu aktywnym*. PWN, Warszawa 1991.
- [5] Dąbek L. i Kulig E.: *Sorpcja jonów ołowiu(II) na węglu aktywnym w obecności kwasów humusowych*. Inż. i Ochr. Środ., 2000, **3**, 409-414.
- [6] Madela M. i Dębowski Z.: *Badania nad adsorpcją jodu i fenolu z roztworów wodnych na granulowanych węglach aktywnych*. [W:] Dębowski Z. (red.), *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*. Wyd. Polit. Częstochowskiej, Częstochowa 2008, 375-381.
- [7] Lach J., Okoniewska E., Neczaj E. i Kacprzak M.: *The adsorption of Cr(III) and Cr(VI) on activated carbons in the presence of phenol*. Desalination, 2008, **223**, 249-255.
- [8] Faur-Brasquet C., Kadirvelu K. i 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.
- [9] Mohan D. i Chandler S.: *Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons*. Colloids Surf., 2000, **A 177**, 183-196.
- [10] Seco A., Marzal P., Gabalón C. i 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-Yn systems*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1997, **68**, 23-30.
- [11] Mohan D. i 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.
- [12] Demirbas E., Kobya M. i Konukman A.E.S.: *Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions*. J. Hazard. Mater., 2008, **154**, 787-794.
- [13] Karthikeyan T., Rajgopal S. i Lima Rose M.: *Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasiliensis sawdust activated carbon*. J. Hazard. Mater., 2005, **B 124**, 192-199.
- [14] Lotfi Monser i Nafaa Adhoum: *Tertrazine modified activated carbon for the removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III)*. J. Hazard. Mater., 2009, **161**, 263-269.
- [15] Rivera-Utrilla J. i Sanchez-Polo M.: *Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of  $C_{\pi}$ -cation interactions*. Water Res., 2003, **37**, 3335-3340.

## SORPTION OF CHROMIUM FROM SOLUTIONS ON ROW 08 CARBON IN THE PRESENCE OF HEAVY METAL IONS

Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology

**Abstract:** The subject of the submitted paper is the sorption of chromium(III) occurring in aqueous solutions in a cationic form and Cr(VI) occurring as an anion on ROW 08 grade carbon. The process was carried out on single-component and binary solutions containing additionally the cations of lead, cadmium, nickel, copper or zinc. The sorption was conducted from solutions of an initial pH from 5.8 to 7.6 for Cr(VI) solutions and from 3.8 to 5.4 for Cr(III) solutions, as well as for pH = 6. In the case of Cr(III) sorption, the presence of all of the cations examined in the solution reduces the sorption results, with the least effect on this phenomenon being shown by Cd. Similar relationships were observed during Cr(VI) sorption from solutions containing additionally another heavy metal cation. In spite of the fact that the chromium(VI) occurs in an anionic form, while the other heavy metals in a cationic form, the presence of the latter in the solution reduces the sorption capacity.

**Keywords:** sorption, activated carbon, heavy metals