

Joanna LACH

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

Wpływ obecności wybranych SPC na adsorpcję jonów Cr(III) i Cr(VI)

Przeprowadzono adsorpcję kationów chromu trójwartościowego i anionów chromu sześciowartościowego na węglu ROW 08 Supra z roztworów jednoskładnikowych i dwuskładnikowych zawierających substancje powierzchniowo czynne (SPC). Przeanalizowano znaczenie obecności w roztworze kationowych, anionowych i niejonowych SPC (2 związki z każdej grupy na adsorpcję jonów Cr(III) i Cr(VI)). Stwierdzono pozytywny wpływ substancji powierzchniowo czynnych w przypadku, gdy miały one przeciwny ładunek w stosunku do usuwanego jonu chromu (kationowe SPC podczas adsorpcji anionów Cr(VI), anionowe SPC podczas adsorpcji kationów Cr(III)). Jest to spowodowane najprawdopodobniej powstawaniem nowych centrów aktywnych na powierzchni węgla aktywnych w wyniku adsorpcji jonowych SPC. Obecność w roztworze niejonowych SPC oraz jonowych o takim samym znaku ładunku jak adsorbowane jony Cr(III) lub Cr(VI) powoduje zmniejszenie pojemności adsorpcyjnej węgla. Jest to spowodowane blokowaniem jonów oraz konkurencyjnością między jonami chromu a SPC. Do opisu wyników adsorpcji użyto modeli Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Radushkevicha. Wszystkie te izotermy opisują uzyskane rezultaty procesu z wysokimi wartościami współczynnika korelacji.

Słowa kluczowe: chrom, substancje powierzchniowo czynne, adsorpcja, izotermy adsorpcji

Wprowadzenie

Ujmowanie wód powierzchniowych na cele wodociągowe wiąże się najczęściej z koniecznością zastosowania procesów adsorpcji na węglach aktywnych podczas ich uzdatniania. Wynika to z konieczności usuwania wielu rozpuszczonych związków organicznych znajdujących w wodach powierzchniowych. Zdarza się jednak, że uzasadnione jest także wykorzystanie procesów sorpcji na węglach aktywnych również do usuwania jonów metali ciężkich. Zaletą adsorpcji jest jej łatwość stosowania. Może być więc użyta nawet na małych stacjach uzdatniania wody lub w stacjach przydomowych.

Pojemność adsorpcyjna węgla aktywnych w odniesieniu do określonych zanieczyszczeń jest wynikiem wielu czynników związanych z adsorbentem, warunkami prowadzenia procesu, adsorbowanymi związkami i innymi składnikami roztworów, szczególnie konkurencyjnymi w procesie adsorpcji. Na wielkość adsorpcji najistotniej wpływają: wielkość adsorbowanych cząsteczek i ich masa molowa, rozpuszczalność, właściwości hydrofobowo-hydrofilowe, polarność, pH i siła jonowa, skład roztworu (szczególnie obecność związków konkurencyjnych) oraz

potencjał węgla aktywnego, zależny od pH roztworu oraz od rodzaju grup funkcyjnych [1-4]. Istotne może być również specjalne przygotowanie powierzchni węgla aktywnych (np. naniesienie różnych pierwiastków lub wprowadzenie większej ilości tlenu) [5-8].

Najistotniejszy wpływ na wielkość adsorpcji związków organicznych niepolarnych (sorpcja fizyczna) ma wielkość powierzchni właściwej węgla. Za sorpcję odpowiadają wówczas siły van der Waalsa. W przypadku polarnych związków organicznych oraz jonów nieorganicznych decydujące znaczenie ma chemiczny charakter powierzchni węgla [9, 10] oraz pH roztworu [11, 12]. Zazwyczaj węgle aktywne produkowane metodą parowo-gazową mają na swej powierzchni grupy funkcyjne zarówno o charakterze kwasowym jak i zasadowym zdolne do wymiany kationów i anionów (np. metali ciężkich) [13-15].

Badania sorpcji prowadzone są zazwyczaj z modelowych roztworów jednoskładnikowych. Tymczasem jednoczesna obecność w roztworze metali ciężkich i związków organicznych może wpłynąć zarówno na zwiększenie, jak i na zmniejszenie sorpcji badanego metalu ciężkiego [16-18]. Interesującą grupą związków, które mogą wpływać na adsorpcję metali ciężkich, są związki powierzchniowo czynne (SPC). Składają się one z dwóch grup: hydrofilowej i hydrofobowej. Przy wyższych stężeniach tworzą micelle. Te cechy związków powierzchniowo czynnych (hydrofobowość i hydrofilowość cząsteczki oraz tworzenie miceli) wpływają na możliwości wykorzystania ich podczas usuwania m.in. metali ciężkich [19-21]. Ponieważ SPC, adsorbując się na powierzchni ciał stałych, zmieniają ich właściwości, mogą być używane do modyfikacji powierzchni węgla aktywnych w celu zwiększenia skuteczności adsorpcji jonów [8, 18, 22-24].

Celem przedstawionych badań była ocena wpływu obecności wybranych kationowych, anionowych lub niejonowych środków powierzchniowo czynnych na adsorpcję Cr(VI) i Cr(III) z roztworu wodnego.

1. Metodyka badań

Badania adsorpcji prowadzono na węglu aktywnym ROW 08 Supra (Norit) (tab. 1). Prowadzono badania adsorpcji jonów Cr(III) lub Cr(VI) z roztworów dwuskładnikowych zawierających oprócz badanych jonów środki powierzchniowo czynne (tab. 2).

Adsorpcję jonów Cr(III) lub Cr(VI) prowadzono w warunkach statycznych z roztworów Cr(NO)₃ lub Na₂MnO₄. Stężenia początkowe jonów chromu wynosiły: 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,5 g/m³. W przypadku roztworów dwuskładnikowych obok jonów chromu w roztworze znajdowały się różne SPC o stężeniu 10 g/m³. Stężenia SPC były poniżej krytycznego stężenia micelizacji (CMC). Adsorpcję prowadzono z roztworu o objętości 0,25 dm³, do którego dodawano 1 g węgla aktywnego. Czas ustalenia równowagi adsorpcji (2 h wytrząsania i 22 h kontaktu statycznego) przyjęto na podstawie wcześniejszych badań [25]. W zależności od składu roztworów (jednoskładnikowe i dwuskładnikowe) pH wynosiło od 6,09 do 6,27 dla najniższe-

go początkowego stężenia Cr(VI) lub Cr(III) i od 6,30 do 6,55 dla najwyższego początkowego stężenia jonów chromu. Świadczy to o niewielkim wpływie SPC na pH roztworów.

Tabela 1. Właściwości fizyczne i chemiczne węgla aktywnego ROW 08 Supra (PN-83/C-97555) [12]
Table 1. Physical and chemical properties of activated carbon ROW 08 Supra (PN-83/C-97555) [12]

Wskaźnik	Wartość	Charakterystyka porowatości węgla aktywnego	
		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	0,320
Właściwości adsorpcyjne wobec:		1500-7500	0,017
- błękitu metylenowego, LM	34	0-7500	1,136
- jodu, LI, mg/g	760		
- fenolu, mg/g	53,8		

Tabela 2. Środki powierzchniowo czynne użyte w badaniach
Table 2. Surfactants used in the research

Symbol	Nazwa związku	Wzór sumaryczny	Uwagi
K1	Benzetoniowy chlorek	C ₂₇ H ₄₂ ClNO ₂	- kationowy SPC - nazwa handlowa Hyamine 1622
K2	Mieszanina chlorków alkilobenzylodimetyloamoniowych o różnych rodnikach alkilowych od C ₈ H ₁₇ do C ₁₈ H ₃₇	[C ₆ H ₅ CH ₂ N(CH ₃) ₂ R]Cl	- kationowy SPC - nazwa handlowa Sterinol
A1	Laurylosiarczan sodu	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	- anionowy SPC
A2	Dioktylosulfobursztynian sodu	C ₂₀ H ₃₇ O ₇ Na	- anionowy SPC
N1	Eter polioksyetyleno(9)nonylofenylowy	(C ₂ H ₄ O) _n · C ₁₅ H ₂₄ O · n = 9÷10	- niejonowy SPC - nazwa handlowa Igepal CA 630
N2	Monolaurynian polioksyetyleno(20)sorbitolu	C ₅₈ H ₁₁₄ O ₂₆	- niejonowy SPC - nazwa handlowa Polisorbat 20

Pomiary stężenia Cr(III) wykonano na atomowym spektrometrze emisyjnym z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP)-ASA firmy Thermo, a Cr(VI) metodą z dwufenylokarbazydem (PN-C-04604-8).

Do opisu wyników badań w warunkach statycznych wykorzystano równania izoterm: Freundlicha, Langmuira, Temkina i Dubinina-Radushkevicha (tab. 3) [26, 27].

Tabela 3. **Izotermy i ich liniowe formy**
 Table 3. **Isotherms and their linear forms**

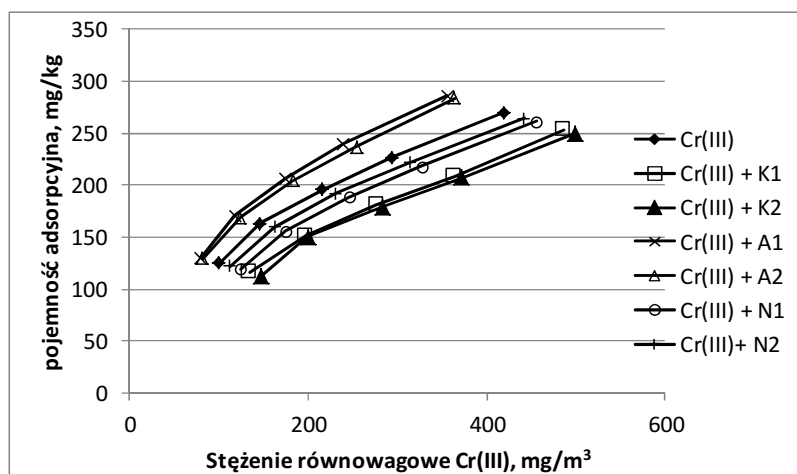
Izoterma	Forma liniowa	Zależność	
Freundlich	$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln Q = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$	log q od log C_e
Langmuir	$q = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	1/q od 1/ C_e
Temkin	$q = B \ln A_T C_e$	$q = B \ln A_T + B \ln C_e$	q od ln C_e
Dubinini-Radushkevich	$q = q_s \exp(-K_D \varepsilon^2)$	$\ln q = \ln q_s - K_D \varepsilon^2$	ln(q) od ε^2

gdzie: q - adsorpcja rzeczywista równowagowa, C_e - stężenie równowagowe, K_F - stała prezentująca maksymalną adsorpcję, $1/n$ - stała charakteryzująca powinowactwo adsorbentu do adsorbentu, im n jest większe, tym powinowactwo jest również większe, q_m - maksymalna adsorpcja (pojemność monowarstwy), K_L - stała Langmuira związana z energią adsorpcji, $K_L = K \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$, gdzie: E - energia adsorpcji, R - stała gazowa, T - temperatura, K - stała proporcjonalna do iloczynu współczynnika podziału adsorpcja-desorpcja, B - stała Temkina, $B = \frac{RT}{\Delta Q}$, ΔQ - zmiana energii adsorpcji, A_T - stała równowagi Temkina, K_D - stała związana z energią adsorpcji E, $E = (2K_D)^{\frac{1}{2}}$, $\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$, q_s - maksymalna zaadsorbowana ilość substancji w mikroporach

2. Wyniki badań

Przeprowadzono proces adsorpcji jonów Cr(III) na węglu aktywnym z roztworów jedno- i dwuskładnikowych. W roztworach dwuskładnikowych obok kationów chromu znajdowały się związki powierzchniowo czynne o różnym charakterze (anionowe, kationowe, niejonowe), w ilości znacznie przekraczającej stężenia badanych jonów (od 6 do 16 razy). Uzyskane izotermy adsorpcji jonów Cr(III) z takich roztworów przedstawiono na rysunku 1. Obecność w roztworze anionowych SPC pozwala na uzyskanie wyższych pojemności sorpcyjnych w stosunku do badanego kationu Cr(III). Najwyższa uzyskana pojemność adsorpcyjna w badanym zakresie stężeń dla roztworu jednoskładnikowego wynosiła 270 mg Cr/kg. W przypadku roztworów, w których obecne są anionowe SPC, w analogicznych warunkach uzyskano zbliżoną pojemność adsorpcyjną 284 i 286 mg Cr/kg. Pomimo dużych różnic w budowie cząsteczek i masach molowych analizowanych anionowych SPC ich wpływ na adsorpcję kationu Cr(III) był bardzo podobny. Obecność w wodzie substancji powierzchniowo czynnych kationowych i niejonowych spowodowała zmniejszenie pojemności adsorpcyjnych. Najniższą skuteczność adsorpcji uzyskano w przypadku obecności w wodzie, konkurencyjnych dla kationów Cr(III), kationowych SPC (235 mg Cr/kg dla Sterinolu i 254 mg Cr/kg dla

Hyaminy). Większy wpływ na obniżenie adsorpcji zaobserwowano w przypadku Sterinolu. Ma on znacznie mniejszą cząsteczkę (mniejszą masę molową) niż Hyamina. W roztworach o tych samych stężeniach miligramowych ilość cząstek Sterinolu jest więc znacznie większa niż Hyaminy, a ich wielkość powoduje dotarcie do większej ilości porów. To jest prawdopodobnie przyczyną większego wpływu Sterinolu niż Hyaminy na adsorpcję jonów Cr(III).



Rys. 1. Izoterm adsorpcji jonów Cr(III) z roztworów jednoskładnikowych oraz dwuskładnikowych zawierających Cr(III) i SPC

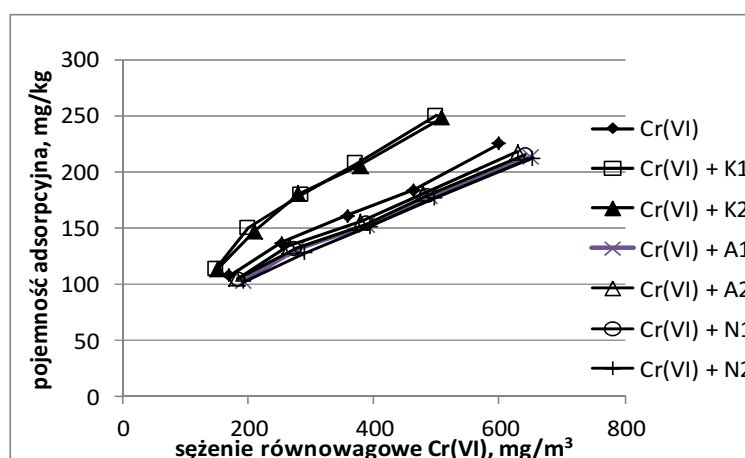
Fig. 1. Isotherms of Cr(III) adsorption from unary and binary solutions containing both Cr(III) and SPC

Analogiczne rezultaty otrzymano podczas adsorpcji jonów Cr(VI), które w roztworach wodnych ($\text{pH} = 6\text{--}6,5$) występują w postaci anionów CrO_4^{2-} , HCrO_4^- . Obecność kationowych SPC (jonów o przeciwnym znaku do jonów Cr(VI)) powoduje wyraźne zwiększenie skuteczności adsorpcji, a pozostałych - jej obniżenie (rys. 2). Maksymalna pojemność adsorpcyjna uzyskana z roztworu jednoskładnikowego zawierającego jony Cr(VI) wynosiła 225 mg Cr/kg, a z roztworu dwuskładnikowego zawierającego dodatkowo kationowy SPC - 250 mg Cr/kg. W przypadku pozostałych SPC pojemność liczona dla analogicznych stężeń początkowych spadła do 211 mg Cr/kg.

Zwiększona adsorpcja kationów Cr(III) w obecności anionowych SPC oraz anionów Cr(VI) w obecności kationowych SPC spowodowana jest prawdopodobnie wprowadzeniem nowych grup funkcyjnych w wyniku adsorpcji SPC. Analogiczne rezultaty z innymi SPC otrzymali autorzy pracy [18]. Stwierdzono również, że modyfikacja węgla aktywnego kationowymi SPC zwiększa adsorpcję anionów Cr(VI) [8].

Uzyskane wyniki potwierdzają doniesienia innych badaczy. Choi i inni [18], badając kinetykę adsorpcji, stwierdzili silniejsze oddziaływania SPC z powierzchnią węgla (siły van der Waalsa między powierzchnią węgla a hydrofobową częścią

cząsteczki SPC) niż jonów metali (oddziaływania elektrostatyczne). Wynikiem tego jest większa szybkość adsorpcji SPC niż jonów metali ciężkich. Zaadsorbowane cząsteczki SPC o charakterze jonowym (anionowe lub kationowe) tworzą nowe miejsca aktywne odpowiednio dla kationów lub anionów [8, 18]. Choi i inni [18] analizowali również wpływ dużych stężeń SPC (powyżej CMC). Obecność w roztworze miceli utworzonych z kationowych SPC jeszcze w większym stopniu wpływa na poprawę efektywności adsorpcji anionów Cr(VI). Jest to spowodowane prawdopodobnie adsorpcją anionów chromu na naładowanej dodatnio powierzchni miceli. Podobne mechanizmy są odpowiedzialne za zwiększoną adsorpcję jonów metali ciężkich na modyfikowanych węglach aktywnych poprzez nanoszenie na powierzchnię różnych surfaktantów [22-24].



Rys. 2. Izotermy adsorpcji jonów Cr(VI) z roztworów jednoskładnikowych oraz dwuskładnikowych zawierających Cr(VI) i SPC

Fig. 2. Isotherms of Cr(VI) adsorption from unary and binary solutions containing both Cr(VI) and SPC

Substancje powierzchniowo czynne niejonowe lub o takim samym znaku jak adsorbowane jony (Cr(III) lub Cr(VI)) zmniejszają skuteczność procesu adsorpcji. Jest to najprawdopodobniej spowodowane blokowaniem porów, konkurencyjnością i ekranowaniem miejsc aktywnych lub wręcz odpychaniem jonów metali ciężkich przez zaadsorbowane wcześniej jonowe SPC (w przypadku jonów o tym samym znaku).

Proces adsorpcji opisano czterema różnymi izotermami, które używane są do modelowania procesu adsorpcji z wody. Pomimo prowadzenia adsorpcji z roztworów dwuskładnikowych (pomijając wodę), większość użytych modeli izoterm (Freundlicha, Langmuira, Temkina) z wysokim współczynnikiem korelacji opisuje uzyskane wyniki badań (tabele 4 i 5). W przypadku izotermy Freundlicha ($R^2 \geq 0,968$), Langmuira ($R^2 \geq 0,985$) i Temkina ($R^2 \geq 0,968$) uzyskano znacznie wyższe współczynniki korelacji niż dla modelu Dubinina-Radushkevicha (od 0,912 - tab. 4 i od 0,860 - tab. 5).

Tabela 4. Stałe izoterm dla Cr(III)

Table 4. Isotherm constants for Cr(III)

Roztwór	Stałe izoterm			
	Freundlicha K_F , mg/g $1/n$, -	Langmuira q_m , mg/g K_L , dm ³ /mg	Temkina A_T , dm ³ /mg B , -	Dubinina- -Radushkevicha q_s , mg/g K_D , mol ² /kJ
Cr(III)	$K_F = 11,57$ $1/n = 0,52$ $R^2 = 0,992$	$q_m = 400$ $K_L = 0,0046$ $R^2 = 0,997$	$A_T = 0,0221$ $B = 0,8223$ $R^2 = 0,992$	$q_s = 2,72$ $K_D = 0,014$ $R^2 = 0,928$
Cr(III)+K1	$K_F = 8,99$ $n = 0,72$ $R^2 = 0,968$	$q_m = 370,37$ $K_L = 0,0037$ $R^2 = 0,996$	$A_T = 0,0297$ $B = 0,7929$ $R^2 = 0,997$	$q_s = 2,832$ $K_D = 0,012$ $R^2 = 0,978$
Cr(III)+K2	$K_F = 8,99$ $n = 0,69$ $R^2 = 0,969$	$q_m = 384,62$ $K_L = 0,0031$ $R^2 = 0,992$	$A_T = 0,0305$ $B = 0,8015$ $R^2 = 0,969$	$q_s = 2,83$ $K_D = 0,011$ $R^2 = 0,912$
Cr(III)+A1	$K_F = 13,80$ $n = 0,52$ $R^2 = 0,991$	$q_m = 416,67$ $K_L = 0,0056$ $R^2 = 0,998$	$A_T = 0,0186$ $B = 0,8278$ $R^2 = 0,991$	$q_s = 2,64$ $K_D = 0,016$ $R^2 = 0,991$
Cr(III)+A2	$K_F = 13,61$ $n = 0,52$ $R^2 = 0,995$	$q_m = 416,67$ $K_L = 0,0055$ $R^2 = 0,998$	$A_T = 0,0186$ $B = 0,8360$ $R^2 = 0,995$	$q_s = 2,67$ $K_D = 0,016$ $R^2 = 0,938$
Cr(III)+N1	$K_F = 7,13$ $n = 0,59$ $R^2 = 0,992$	$q_m = 454,55$ $K_L = 0,0029$ $R^2 = 0,998$	$A_T = 0,0361$ $B = 0,7284$ $R^2 = 0,992$	$q_s = 2,74$ $K_D = 0,011$ $R^2 = 0,921$
Cr(III)+N2	$K_F = 9,32$ $n = 0,55$ $R^2 = 0,992$	$q_m = 416,67$ $K_L = 0,0037$ $R^2 = 0,997$	$A_T = 0,0383$ $B = 0,7351$ $R^2 = 0,992$	$q_s = 2,73$ $K_D = 0,014$ $R^2 = 0,926$

Pomimo wysokich współczynników korelacji w użytych modelach nie we wszystkich przypadkach współczynniki określające maksymalną pojemność odzwierciedlają w pełni uzyskane rezultaty. W przypadku równania Freundlicha współczynnik K_F , oznaczający maksymalną adsorpcję dla izoterm z roztworów Cr(VI)+K1 i Cr(VI)+K2, jest niższy dla roztworów jednoskładnikowych, pomimo że wykresy izoterm Cr(VI)+K1 i Cr(VI)+K2 leżą powyżej izoterm Cr(VI). Podobnie w przypadku izoterm Langmuira współczynnik q_m określający pojemność monowarstwy w przypadku roztworów Cr(III)+N1, Cr(III)+N2 i Cr(VI)+A1 nie jest zgodny z położeniem izoterm względem siebie. Również współczynnik Dubinina-Radushkevicha q_s nie odzwierciedla w pełni uzyskanych wyników. Takie problemy występują najprawdopodobniej w związku z małymi różnicami występującymi między uzyskanymi pojemnościami adsorpcyjnymi. Oceniając węgle aktywne na podstawie izoterm adsorpcji należy brać pod uwagę wszystkie ich współczynniki (nie tylko charakteryzujących maksymalną adsorpcję), co szczególnie ważne jest w przypadku roztworów wieloskładnikowych. Takie rozbieżności między wartościami współczynników różnych izoterm, które charakteryzują maksymalną wartość adsorpcji obserwowane są przez wielu badaczy [18, 27].

Tabela 5. Stałe izoterm dla Cr(VI)

Table 5. Isotherm constants for Cr(VI)

Roztwór	Stałe izoterm			
	Freundlicha K_F , mg/g $1/n$, -	Langmuira q_m , mg/g K_L , dm ³ /mg	Temkina A_T , dm ³ /mg B , -	Dubinina- Radushkevicha q_s , mg/g K_D , mol ² /kJ
Cr(VI)	$K_F = 5,91$ $1/n = 0,56$ $R^2 = 0,993$	$q_m = 344,83$ $K_L = 0,0026$ $R^2 = 0,987$	$A_T = 0,0186$ $B = 88,7990$ $R^2 = 0,968$	$q_s = 205,62$ $K_D = 0,0034$ $R^2 = 0,872$
Cr(VI)+K1	$K_F = 5,18$ $1/n = 0,63$ $R^2 = 0,987$	$q_m = 476,19$ $K_L = 0,0021$ $R^2 = 0,990$	$A_T = 0,0192$ $B = 108,06$ $R^2 = 0,991$	$q_s = 240,82$ $K_D = 0,003$ $R^2 = 0,942$
Cr(VI)+K2	$K_F = 4,88$ $1/n = 0,63$ $R^2 = 0,989$	$q_m = 500,00$ $K_L = 0,0020$ $R^2 = 0,997$	$A_T = 0,0185$ $B = 108,61$ $R^2 = 0,995$	$q_s = 240,82$ $K_D = 0,003$ $R^2 = 0,940$
Cr(VI)+A1	$K_F = 4,62$ $1/n = 0,59$ $R^2 = 0,996$	$q_m = 357,14$ $K_L = 0,0021$ $R^2 = 0,993$	$A_T = 0,0158$ $B = 88,449$ $R^2 = 0,982$	$q_s = 200,09$ $K_D = 0,0045$ $R^2 = 0,899$
Cr(VI)+A2	$K_F = 5,25$ $1/n = 0,58$ $R^2 = 0,994$	$q_m = 344,83$ $K_L = 0,0024$ $R^2 = 0,988$	$A_T = 0,0171$ $B = 87,949$ $R^2 = 0,973$	$q_s = 203,48$ $K_D = 0,0045$ $R^2 = 0,892$
Cr(VI)+N1	$K_F = 5,32$ $1/n = 0,57$ $R^2 = 0,995$	$q_m = 333,33$ $K_L = 0,0024$ $R^2 = 0,985$	$A_T = 0,0171$ $B = 85,947$ $R^2 = 0,971$	$q_s = 197,21$ $K_D = 0,004$ $R^2 = 0,866$
Cr(VI)+N2	$K_F = 4,43$ $1/n = 0,59$ $R^2 = 0,997$	$q_m = 344,83$ $K_L = 0,0021$ $R^2 = 0,985$	$A_T = 0,0153$ $B = 88,262$ $R^2 = 0,972$	$q_s = 205,62$ $K_D = 0,0034$ $R^2 = 0,860$

Podsumowanie

Stwierdzono wpływ obecności SPC na wielkość sorpcji jonów chromu trójwartościowego i sześciowartościowego. Obecność w wodzie substancji powierzchniowo czynnych może zarówno obniżać, jak i podwyższać skuteczność adsorpcji jonów Cr(VI) lub Cr(III). Stwierdzono pozytywny wpływ substancji powierzchniowo czynnych w przypadku, gdy miały one przeciwny ładunek w porównaniu do usuwanego jonu chromu (kationowe SPC podczas adsorpcji anionów Cr(VI), anionowe SPC podczas adsorpcji kationów Cr(III)). Jest to spowodowane najprawdopodobniej powstawaniem nowych centrów aktywnych na powierzchni węgla aktywnych w wyniku adsorpcji jonowych SPC.

Obecność w roztworze niejonowych SPC oraz jonowych o takim samym znaku ładunku jak adsorbowane jony Cr(III) lub Cr(VI) powoduje zmniejszenie pojemności adsorpcyjnej węgla. Jest to spowodowane m.in. blokowaniem jonów oraz konkurencyjnością między jonami chromu i SPC.

Do opisu wyników adsorpcji użyto modeli Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Radushkevicha. Wszystkie te izotermy z wysokimi wartościami współczynnika korelacji opisują to zjawisko. Niemniej w przypadku izotermy Dubinina-Radushkevicha uzyskano najniższe wartości R^2 .

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach Badań Statutowych BS_PB- 401-301-12

Literatura

- [1] Terzyk A., Molecular properties and intermolecular forces - factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions, J.C., Colloid Interf. Sci. 2004, 275, 9-29.
- [2] Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M., The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozone-treated activated carbons, Carbon 2002, 40, 2685-2691.
- [3] Nouri S., Haghseresht F., Estimation of adsorption capacity for dissociating and non dissociating aromatic compounds on activated carbon with different models, Adsorption 2005, 11, 77-86.
- [4] Wang S., Zhu Z.H., Coomes A., Haghseresht F., Lu G.Q., The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater, J.C., Colloid Interf. Sci. 2005, 284, 440-446.
- [5] Deryło-Marczewska A., Popiel S., Świątkowski A., Trykowski G., Biniak S., Badania wpływu ozonu i nadtlenu wodoru na właściwości sorpcyjne węgla aktywnego w stosunku do chlorofenolu, Ochrona Środowiska 2007, 4, 19-22.
- [6] Biniak S., Pakuła M., Świątkowski A., Bystrzejewski M., Błazewicz S., Influence of high-temperature treatment of granular activated carbon on its structure and electrochemical behavior in aqueous electrolyte solution, Journal of Materials Research 2010, 25(8), 1617-1628.
- [7] Dabek L., Ozimina E., Picheta-Oles 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, Ecological Chemistry and Engineering S 2012, 19, 2, 249-257.
- [8] 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, Journal of Hazardous Materials 2009, 164, 1130-1136.
- [9] Haghseresht F., Nouri S., Lu M., Effects of carbon surface chemistry and solution pH on the adsorption of binary aromatic solutes, Carbon 2003, 41, 881-892.
- [10] Salame I., Bandosz T., Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons, J.C., Colloid Interf. Sci. 2003, 264, 307-312.
- [11] Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M., The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozone-treated activated carbons. Carbon 2002, 40, 2685-2691.
- [12] Lach J., Okoniewska E., Ociepa-Kubicka A., Szymonik A., Adsorpcja ołowiu na modyfikowanym węglu aktywnym ROW 08 Supra, Rocznik Ochrony Środowiska 2015, 17, 692-709.
- [13] 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.
- [14] Świątkowski A., Pakuła M., Biniak S., Walczyk M., Influence of the surface chemistry of modified of activated carbon surface on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions, Carbon 2004, 42, 3057-3069.

- [15] Lach J., Okoniewska E., Stępnik L., Ociepa-Kubicka A., The influence of modification of activated carbon on adsorption of Ni(II) and Cd(II), *Desalin. and Water Treat.* 2014, 52, 3979-3986.
- [16] Dąbek L., Kulig E., Sorpcja jonów ołowiu(II) na węglu aktywnym w obecności kwasów humusowych, *Inż. i Ochr. Środ.* 2000, 3, 409-414.
- [17] Lach J., Ociepa E., Okoniewska E., The simultaneous sorption of chromium and phenol ions on different activated carbons, *Polish Journal of Environmental Studies* 2007, 16, 2A/II, 187-190.
- [18] Choi H.D., Cho J.M., Baek K., Yang J.S., Lee J.Y., Influence of cationic surfactant on adsorption of Cr(VI) onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 161, 1565-1568.
- [19] Basar C.A., Aydinler C., Kara S., Keskinler B., Removal of CrO₄ anions from waters using surfactant enhanced hybrid PAC/MF process, *Sep. Purif. Technol.* 2006, 48, 270-280.
- [20] Baek K., Kim, B.K., Yang J.W., Application of micellar enhanced ultrafiltration for nutrient removal, *Desalination* 2003, 156, 137-144.
- [21] Baek K., Yang J.W., Simultaneous removal of chlorinated aromatic hydrocarbons, nitrate, and chromate using micellar-enhanced ultrafiltration, *Chemosphere* 2004, 57, 1091-1097.
- [22] Choi H.D., Park S.W., Ryu B.G., Cho J.M., Kim K.J., Baek K., Adsorption characteristics of As(V) onto cationic surfactant-modified activated carbon, *Environmental Engineering Research* 2009, 14/3, 153-157.
- [23] Hong, H.J., Kim H., Baek H., Yang J.W., Removal of arsenate, chromate and ferricyanide by cationic surfactant modified powdered activated carbon, *Desalination* 2008, 223, 221-228.
- [24] Zhao N., Wei N., Li J., Qiao Z., Cui J., He F., Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr(VI), *Chem., Eng. J.* 2005, 115, 133-138.
- [25] Lach J., Wpływ sposobu modyfikacji węgla aktywnych na adsorpcję metali ciężkich, seria Monografie 197, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2011.
- [26] Foo K.Y., Hammed B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* 2010, 156, 2-10.
- [27] Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., Dada O., Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry* 2012, 3/1, 38-45.

The Influence Presence of Selected SPC for Absorption Cr (III) and Cr (VI)

The present study reports the results of the adsorption of trivalent chromium cations and hexavalent chromium anions on ROW 08 Supra carbon from single solute and bisolute solutions containing surfactants. The roles of the cationic, anionic and non-ionic (2 compounds per group) surfactants' presence in the solution were analysed with reference to the adsorption of Cr(III) and Cr(VI) ions. The positive impact of surfactants was observed in the cases when their charge was the opposite to the removed chromium ion (cationic surfactant during the adsorption of Cr(VI) anions, anionic surfactant during the adsorption of Cr(III) cations). Most probably it is the result of new active centers on the surface of active carbons caused by ionic surfactant adsorptions. The presence in the solution of non-ionic and ionic surfactants of the same charge as the adsorbed Cr(III) and Cr(VI) ions results in the decrease of carbon adsorption surface. It is caused by ion blocking and competition between the chromium ions and surfactants. The Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich models were used for the adsorption result descriptions. All the isotherms of high correlation coefficient values describe the obtained results of the process.

Keywords: chromium, surfactants, adsorption, adsorption isotherm