

Ryszard Dobrowolski
Mieczysław Jaroniec

BADANIA NAD ADSORPCJĄ Pb (II) Z ROZCIĘNZONYCH ROZTWORÓW WODNYCH NA WĘGLU AKTYWNYM

Specyficzne właściwości sorpcyjne węgla aktywnych powodują ich szerokie zastosowanie zarówno w celach analitycznych jak i do oczyszczania wody i ścieków z niepożądanych domieszek [1]. Zagęszczenie mikroilości pierwiastków toksycznych na węglu aktywnym stwarza dalszą możliwość ich analitycznego oznaczania przy pomocy dostępnych technik instrumentalnych [2, 3]. Z drugiej strony, specyficzność adsorpcji jonów na węglach aktywnych, występujących w różnorodnych połączeniach chemicznych w roztworze, czyni ją w niektórych przypadkach konkurencyjną w stosunku do innych technik usuwania substancji toksycznych ze ścieków przemysłowych. W literaturze opisane są szerokie badania eksperymentalne nad usuwaniem Cd (II) z cyjanowych ścieków galwanicznych poprzez adsorpcję na węglu aktywnym [4, 5].

Właściwości sorpcyjne węgla aktywnych są ściśle związane z chemiczną budową ich powierzchni. Zasadniczy wpływ na właściwości węgla aktywnego mają powierzchniowe połączenia tlenowe. Połączenia te mogą powstać podczas procesu preparatyki węgla, jak i na skutek późniejszej chemisorpcji tlenu na powierzchni węgla aktywnego. Zawartość tlenu na powierzchni węgla aktywnego można zwiększyć poddając go działaniu gazowych i ciekłych substancji utleniających. Na skutek utlenienia węgla aktywnego na jego powierzchni powstają różnorodne połączenia tlenowe, z których większość ma charakter grup funkcyjnych, zdolnych do wymiany jonowej w roztworze [6, 7]. Z drugiej strony wysokotemperaturowa obróbka termiczna węgla aktywnego (powyżej 1100 K) powoduje desorpcję chemicznie związanego tlenu i utworzenie się ugrupowań powierzchniowych o charakterze zasadowym [8]. Zjawiska powierzchniowe biorące udział w procesie adsorpcji jonów na węglu aktywnym obejmują: wymianę jonową, sorpcję niespecyficzną, wytrącanie powierzchniowe, powierzchniowe reakcje typu redox, a także tworzenie się powierzchniowych chelatów. Udział powyższych zjawisk w przypadku określonego jonu zależy od charakteru powierzchni węgla aktywnego, ilości i rodzajów grup powierzchniowych, a także jego chemicznych właściwości [9—12]. Intensywne badania nad przydatnością węgla do usuwania z wody i ścieków przemysłowych niepożądanych toksycznych jonów oraz nad

określeniem optymalnych warunków adsorpcji badanych jonów na węglu aktywnym prowadzone są w wielu ośrodkach naukowych [13—17]. Podejmowane są także próby oceny mechanizmu adsorpcji niektórych jonów na węglach aktywnych z rozcieńczonych roztworów wodnych [18—20]. Jednakże dotychczas brak jest uniwersalnej i spójnej teorii mechanizmu adsorpcji jonów na różnych typach węgla aktywnych. Adsorpcja jonów z roztworu na węglu aktywnym jest procesem złożonym, zależnym od budowy chemicznej, struktury węgla i właściwości elektrochemicznych układu adsorpcyjnego. Dotychczasowe badania nad zastosowaniem węgla aktywnych w procesie adsorpcji Pb (II) z rozcieńczonych roztworów wodnych, mają charakter praktycznego testowania handlowo dostępnych węgla aktywnych [21—23].

W niniejszej pracy podjęto badania nad adsorpcją Pb (II) na modyfikowanym węglu aktywnym. Celem tej modyfikacji było otrzymanie adsorbentu o dobrze zdefiniowanej chemicznie powierzchni węgla aktywnego.

Metodyka badań

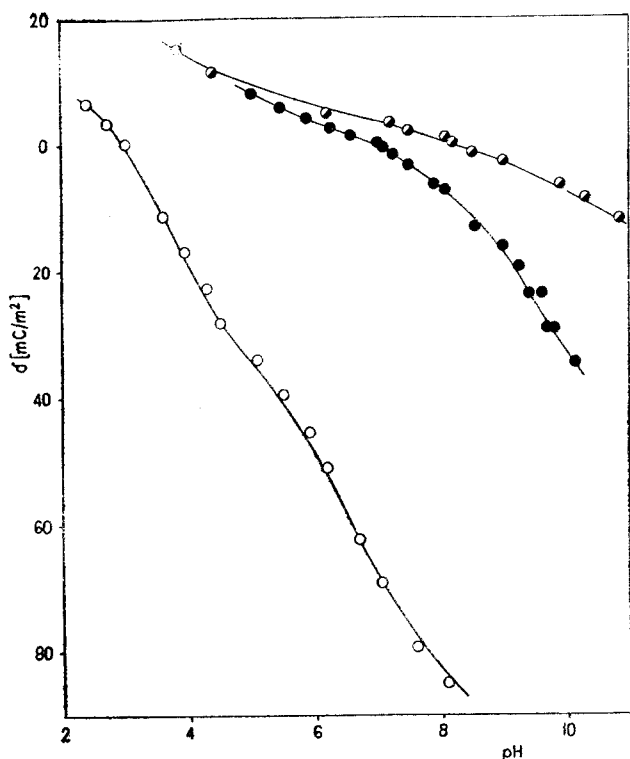
W badaniach zastosowano węgiel aktywny firmy Norit (oznaczony symbolem PKST), otrzymany z torfu przez aktywację parą wodną. Adsorbent ten odpopielono przez ługowanie stężonymi kwasami: fluorowodorowym i solnym (węgiel A) [19]. Odmineralizowany węgiel aktywny zawierał 0,1% wag. popiołu. Następnie adsorbent poddano wysokotemperaturowej modyfikacji w kwarcowej aparaturze fluidalnej [24] w strumieniu dokładnie odtlenionego argonu (węgiel C). Stosując metodę Boehma [7] oceniono, że tlenowe grupy funkcyjne o charakterze kwasowym zostały usunięte z powierzchni węgla aktywnego na skutek wysokotemperaturowej obróbki w atmosferze gazu obojętnego. Drugą modyfikację węgla aktywnego przeprowadzono w fazie ciekłej, utleniając go 13% H₂O₂ (węgiel B) [25]. Powierzchnie właściwe otrzymanych preparatów węglowych wyznaczono na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Wartości tych powierzchni podano w tabeli 1.

W celu uzupełnienia charakterystyki elektrochemicznej otrzymanych preparatów węglowych wykonano ich miareczkowanie potencjometryczne przy użyciu automatycznego zestawu do miareczkowania potencjometrycznych firmy Radiometer Copenhagen Ltd., Holandia (w zestawie: pehametr PHM-64 z elektrodą

Tabela 1
SPOSÓB MODYFIKACJI I POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA
WĘGLI AKTYWNYCH

Symbol węgla	Preparatyka	Powierzchnia właściwa m ² /g
A	odpopielenie węgla aktywnego przez ługowanie kwasami HNO ₃ i HF	910
B	odpopielenie węgla, utlenienie 13% H ₂ O ₂ i usunięcie kwasów humusowych	850
C	odpopielenie węgla, odgazowanie w temperaturze 1400 K w atm. argonu i kontakt z powietrzem w temperaturze pokojowej	730

szklaną G 202C i kalomelową elektrodą odniesienia K 4018). Elektrode odniesienia i naczynie pomiarowe termostutowano w temperaturze 298 ± 0,5 K. Sporządzone zawiesiny węgla aktywnych w 0,1 normalnym NaCl miareczkowano przy użyciu 0,05 normalnego NaOH i 0,5 normalnego HCl w atmosferze ochronnej azotu. Każdy z punktów miareczkowania potencjometrycznego otrzymano po ustaleniu się stanu równowagi w układzie. Gęstość ładunku powierzchniowego określono na podstawie metody opisanej w pracy [26]. Przebieg zależności gęstości δ od pH roztworu przedstawiono na rysunku 1



Rys. 1 Zależność gęstości ładunku powierzchniowego od pH roztworu dla węgla aktywnych A (●), B (○) i C (⊙)

Dla preparatów węglowych zamieszczonych w tabeli 1 wyznaczono nadmiarowe izotermy adsorpcji Pb (II) z rozcieńczonych roztworów wodnych Pb(NO₃)₂ w temperaturze 298 K. Ze względu na zasadowe właściwości otrzymanych węgla aktywnych roztwory azotanu ołowiowego zakwaszono kwasem azotowym do wartości pH równej 4,5. Początkowe i równo-

wagowe stężenie Pb (II), osiągnięte po pięciogodzinnym wytrząsaniu 1,0 g węgla aktywnego z 50 cm³ roztworu Pb (II), wyznaczono przy pomocy spektrofotometru adsorpcji atomowej AAS-3 (firmy Zeiss Jena, NRD), stosując płomieniową technikę atomizacji. Jednocześnie z pomiarami wielkości adsorpcji Pb (II) wyznaczono pH roztworów w stanie równowagi. Pomiary te wykonano za pomocą pehametru Radiometer PHM-64, stosując elektrodę kombinowaną GK2401C.

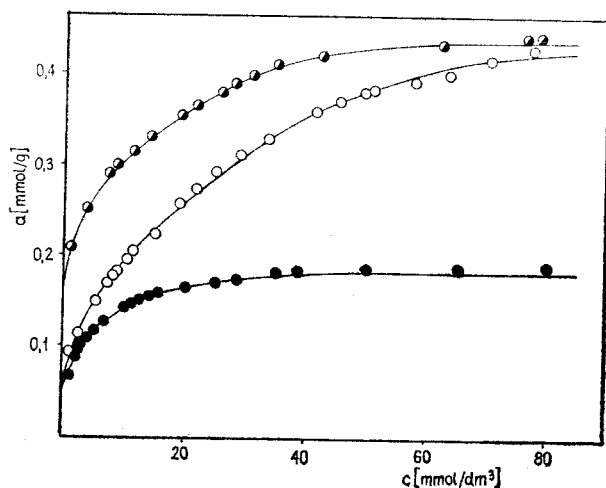
Omówienie wyników badań

Na rysunku 2 przedstawiono izotermy adsorpcji Pb (II) z rozcieńczonych roztworów wodnych na zmodyfikowanych węglach aktywnych.

Izotermy te opisano, podobnie jak w pracy [20], równaniem Freundlicha:

$$a = a_m K c^n \quad (1)$$

gdzie a oznacza adsorpcję wyrażoną w mmol/g, a_m oznacza pojemność adsorpcyjną w mmol/g, K jest stałą Freundlicha związaną z energią adsorpcji jonów, c jest stężeniem jonów w roztworze wodnym i wyrażone jest w mmol/dm³ oraz n jest parametrem charakteryzującym niejednorodność energetyczną adsorbentu. Wartości a_m wyznaczono z izoterm adsorpcji przedstawionych na rysunku 2.



Rys. 2 Izotermy adsorpcji Pb (II) z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych A (●), B (○) i C (⊙) w temperaturze 298 K

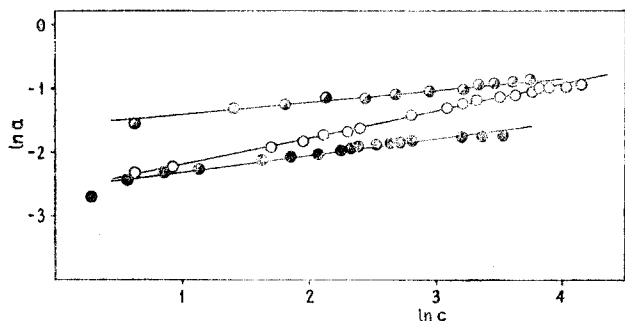
Jak wynika z rysunku 3 otrzymane izotermy adsorpcji Pb (II) na zmodyfikowanych węglach aktywnych wykazują zadowalającą zgodność z liniową postacią równania (1):

$$\ln a = \ln a_m K + n \ln c \quad (3)$$

Parametry K oraz n wyznaczone na podstawie równania (2) zestawiono w tabeli 2. W tabeli tej podano także wartość c_0 definiowaną przez równanie:

$$K = (c_0)^{-n} \quad (3)$$

Porównanie parametrów K oraz n dla badanych węgla aktywnych wykazuje, że próbki A oraz C wykazują podobne właściwości ener-



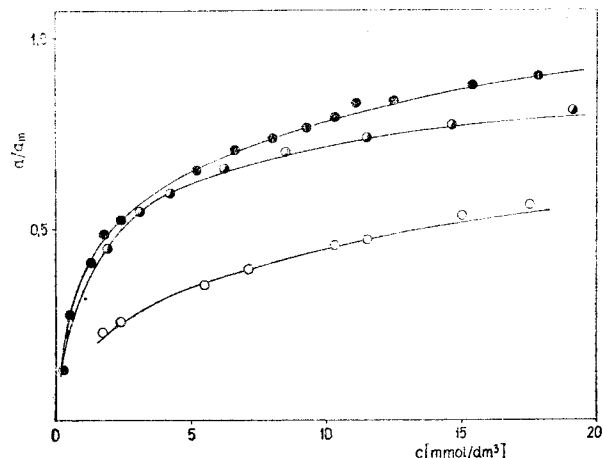
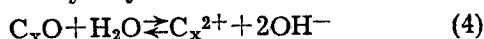
Rys. 3 Liniowa zależność $\ln a = f(\ln c)$ dla węgla aktywnych A (●), B (○), C (◐). Jednostki tak jak na rys. 2

Tabela 2
PARAMETRY RÓWNIANIA (2) I (3) DLA BADANEGO UKŁADU
ADSORPCYJNEGO

Symbol węgla	a_{21} mmol/g	K dm ³ /mmol	n	c_0 mmol/dm ³
A	0,18	0,43	0,27	22,78
B	0,41	0,18	0,43	53,94
C	0,43	0,49	0,20	35,40

tyczne. Podobieństwo cech energetycznych tych węgla, przy niskich wartościach pH, znajduje potwierdzenie w przebiegach zależności gęstości ładunku powierzchniowego δ od pH roztworu (rys. 1) oraz wynika także z przebiegu izotermi względnej adsorpcji a/a_m (rys. 4). Umożliwia ona wykrycie różnic we właściwościach energetycznych badanych węgla aktywnych, ilościowo scharakteryzowanych przez parametry K oraz n.

Z porównania pojemności sorpcyjnych badanych węgla aktywnych wynika, że próbki B oraz C mają zbliżoną pojemność adsorpcyjną (rys. 2). Jednakże zarówno początkowy przebieg izoterm, jak i wartości pH dla stanu równowagi adsorpcyjnej wskazują na odmienny mechanizm adsorpcji. W przypadku węgla A pH w stanie równowagi kształtowało się w zakresie 4,2—4,3. Wraz ze wzrostem stężenia Pb(II) w roztworze obserwuje się nieznaczny spadek wartości pH. Znacznie większy spadek pH obserwuje się w przypadku węgla B, dla którego pH w stanie równowagi wynosiło 3,5—3,8. Efekt spadku wartości pH wraz ze wzrostem stężenia Pb(II) w roztworze związany jest prawdopodobnie z wymianą kationów Pb(II) z jonami wodorowymi powierzchniowych grup kwasowych. Dla węgla C pH w stanie równowagi wynosiło 5,2—5,8; zaobserwowano wzrost pH wraz ze wzrostem stężenia Pb(II) w roztworze. Charakter zasadowy węgla aktywnego C jest prawdopodobnie przyczyną innego mechanizmu adsorpcji. W wyniku wysokotemperaturowej obróbki powierzchnia tego węgla pozbawiona jest prawie całkowicie możliwości adsorpcji kationów Pb(II) na drodze wymiany jonowej. Należy oczekiwać, że mechanizm procesu zachodzącego na powierzchni węgla C wiąże się w głównej mierze z elektrodredukcją tlenu dostarczonego z roztworu w wyniku dyfuzji:



Rys. 4 Izotermi względnej adsorpcji Pb(II) z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych A (●), B (○) i C (◐) w temperaturze 298 K

Elektrodredukcja tlenu na powierzchni węgla prowadzi do powstania w warstwie podwójnej jonów OH^- (węgiel ładuje się wówczas dodatnio), które mogą być wymienione na aniony obecnego w roztworze elektrolitu. Zwiększa się tym samym wartość pH roztworu. W wyniku tego procesu może nastąpić powierzchniowe wytrącanie ołowiu w postaci wodorotlenków [27]. Na podstawie zależności gęstości ładunku powierzchniowego od pH roztworu (rys. 1) wyznaczono punkt ładunku zerowego, który dla węgla A wynosi 7,0, natomiast dla węgla B i C wynosi odpowiednio 3,0 i 8,2. Dodatni ładunek w szerokim zakresie pH dla węgla C i w nieco węższym — dla węgla A, stabilizowany jest prawdopodobnie przez nadmiar jonów OH^- w wewnętrznej warstwie podwójnej. Wynika stąd, że w tym zakresie pH na powierzchni węgla A i C może być łatwo przekroczony iloczyn rozpuszczalności wodorotlenków ołowiu. Na krzywej gęstości ładunku powierzchniowego węgla B obserwuje się punkty przegięcia przy wartościach pH 4,2 i 6,3. Można przypuszczać, że inwersja ładunku powierzchniowego i punkty przegięcia na krzywych związane są ze zmianą mechanizmu adsorpcji jonów. Dla węgla B liczba załamań na krzywej odpowiada prawdopodobnie liczbie rodzajów grup funkcyjnych różniących się stopniem dysocjacji. Nieznaczne zróżnicowanie zdolności do dysocjacji tych grup wraz ze zmianą pH roztworu związane jest ze wzajemnym oddziaływaniem grup sąsiednich, sposobem wiązania z powierzchnią węgla aktywnego, a także oddziaływaniem wzajemnym za pośrednictwem elektronów π powierzchniowych krystalitów węglowych.

Podsumowanie

Mechanizm adsorpcji jonów z roztworów wodnych na węglach aktywnych jest złożony i wymaga wielostronnych badań doświadczalnych. Ważnym zagadnieniem jest dokładne określenie właściwości sorpcyjnych węgla, co pozwala na pewne sugestie dotyczące mechanizmu ad-

sorpcji. Na podstawie przeprowadzonych badań można przypuszczać, że wytrącanie powierzchniowe w znacznym stopniu determinuje proces adsorpcji na węglu C, a w mniejszym stopniu na węglu A. W przypadku węgla B obserwuje się duży udział wymiany jonowej w procesie adsorpcji. Oprócz wspomnianych procesów na podstawie analizy gęstości ładunku powierzchniowego w funkcji pH roztworu można wnosić, że zachodzi również w małym stopniu fizyczna adsorpcja jonów na powierzchni węgla aktywnego.

LITERATURA

1. I. A. TARKOVSKAJA: Okislennyj ugol. Naukova Dumka, 1981.
2. K. I. ŁAZEBNIK, M. I. OVRUCKI, A. N. TOMASZEWSKAJA, I. A. TARKOVSKAJA: Analityczeskoje koncentrowanie mikroprimiesej na okislenom ugle. Adsorpcija i Adsorbenty, 1973, 2, 57.
3. D. J. HUTCHINSON, A. A. SCHIT: Investigation of the adsorption of ferrain-type ligands and metal chelates on activated carbons for applications in reagent purification and trace metal enrichment and determination. Anal. Chim. Acta, 1983, 154, 159—171.
4. C. P. HUANG, E. H. SMITH: Chemistry in Water Reuse, Vol. 2. Ann Arbor Publishers, Inc., 1981.
5. C. P. HUANG, M. ASCE, P. K. WIRTH: Activated carbon for treatment of cadmium waste-water. Journal of the Environmental Engineering Division, 1982, 108, No. EE6, 1280.
6. J. SIEDLEWSKI, W. SZMIGIEL: Charakterystyka i metody oznaczeń grup funkcyjnych występujących na powierzchni węgla aktywnych. Wiadomości Chemiczne, 1975, 29, 241.
7. H. P. BOEHM: Chemical identification of surface groups. Advances in Catalysis, 1966, 16, 179.
8. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Węgiel aktywny. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1985.
9. R. K. STOROSHUK, L. S. IVANOVA: Issledovanie processov sorbcii i vytesnitelnoj desorbtcii prostych i kompleksnych ionov serebra na aktivirovannyh ugljach. Adsorpcija i Adsorbenty, 1979, 7, 19.
10. D. N. STRASHESKO, I. A. TARKOVSKAJA: Chimizeskaja priroda poverchnosti izbiratelnyj obmen i poverchnostnoje kompleksobrazowanie na okislenom ugle. Adsorpcija i Adsorbenty, 1972, 1, 7.
11. D. N. STRASHESKO: Elektrofizicheskie svojstva aktivnyh uglej i mechanizm processov proischojdaszczich na ich poverchnosti. Adsorpcija i Adsorbenty, 1976, 4, 3.
12. H. JANKOWSKA, L. STAROSTIN: Właściwości jonowymienne węgla aktywnych. Przem. Chem., 1983, 62, 440.
13. H. YOSHIDA, K. KAMEGAWA, S. ARITA: Adsorption of complex anion of mercury, cadmium or zinc ion on activated carbon. Nippon Bunseki Kaishi, 1977, 8, 1231—1235.
14. H. YOSHIDA, K. KAMEGAWA, S. ARITA: Adsorption of heavy metal ions on activated carbon. The Reports of the Government Industrial Research Institute, Kyushu, No. 22, 1979.
15. A. SAI, K. OHASHI, K. MOTOJIMA, K. YAMMOTO: Adsorption behavior of chromium (III, VI) on activated carbon and oxine impregnated activated carbon. Bunseki Kagaku, 1982, 31, E 361—366.
16. H. KOSHIMA, H. ONISHI: Collection of mercury from artificial seawater with activated carbon. Talanta, 1980, 27, 795—799.
17. H. KOSHIMA, H. ONISHI: Collection of mercury from aqueous solution with carbonaceous materials. Bunseki Kagaku, 1982, 31, E 421—425.
18. H. YOSHIDA, K. KAMEGAWA, S. ARITA: Mechanism of adsorption of mercury (II) ion on activated carbon. Bunseki Kagaku, 1976, 5, E 808—813.
19. R. DOBROWOLSKI, M. JARONIEC, A. ŚWIĄTKOWSKI: Badania nad adsorpcją kationów kadmowych z rozcieńczonych roztworów wodnych na modyfikowanym węglu aktywnym. Przem. Chem., 1984, 6, 63.
20. R. DOBROWOLSKI, M. JARONIEC, M. KOSMULSKI: Study of Cd (II) adsorption from aqueous solution on activated carbons. Carbon, 1986, 24, 15—20.
21. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Usuwanie ołowiu z wody w wybranych procesach jej oczyszczania. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, 1976.
22. H. KOSHIMO, H. ONISHI: Adsorption of metal ions on activated carbon from aqueous solutions at pH 1—13. Talanta, 1986, 33, 391—395.
23. I. BAUTISTA—TOLEDO, M. D. MINGORACE, M. A. FERRO-GARCIA, J. RIVERA-UTRILLA: Influence of several parameters on the removal of Pb²⁺ from aqueous solution by different beds of activated carbon. Carbon Conference, Baden Baden, 1986, 408—410.
24. A. ŚWIĄTKOWSKI, M. WIECZOREK: Potentiometry as an analytical method for studying the chemical structure of the surface of carbon materials. Chem. Anal., 1984, 29, 49.
25. L. P. GULJAZEMBINOV, B. I. ROMANOVA, A. S. SAFRONOVA: Okislitel'naja modifikacija poverchnosti uglerodnych sash. Zhur. Prikl. Chim., 1976, 2, 420—424.
26. G. A. PARKS, P. L. de BRUYON: The zero point of charge of oxides. J. Phys. Chem., 1962, 66, 967.
27. M. O. CORAPCIOGLU: Adsorption characteristics of Cu (II), Pb (II), Ni (II) i Zn (II) into activated carbon surface in dilute aqueous solution; the effect of complex formation. Doctors Thesis, University of Delaware, 1984.

R. Dobrowolski, M. Jaroniec

Pb(II) ADSORPTION FROM DILUTED AQUEOUS SOLUTIONS ON ACTIVATED CARBON

The experiments were run with modified Norit PKST activated carbon. The modification process aimed at achieving activated carbon of a chemically well-defi-

ned surface. Available surface area was determined by low-temperature adsorption of nitrogen. The preparations were subject to potentiometric titration in the presence of deoxidized nitrogen in order to establish the space-charge density as a function of pH. Adsorption isotherms for Pb(II) were described by a Freundlich-type equation. This enabled determination not only of the sorbing capacity, but also of the parameters describing the Pb(II)-carbon surface interaction and the inhomogeneity of the carbon surface.