

Andrzej Gierak, Roman Leboda

Sorpcja jonów wybranych metali ciężkich na węglu aktywnym

Jedną z ważniejszych grup zanieczyszczeń nieorganicznych są jony metali ciężkich, przedostające się do środowiska między innymi na skutek spalania paliw, z gazów odlotowych koksowni, jako resztki katalizatorów, wraz z nawozami sztucznymi, z baterii i ogniów galwanicznych itp. [1]. W związku z tym zagrożeniem ciągle aktualne jest zagadnienie analizy zawartości jonów metali ciężkich, przy ich dużym rozproszeniu w środowisku. Oznaczanie zawartości metali w wodach, glebach, produktach żywnościowych itp. wymaga ich wstępnego wydzielenia i zateżenia, ponieważ ich stężenia są zwykle bardzo niskie (10^{-2} – 10^{-9} mg/dm³). Jedną z możliwości zateżenia kationów nieorganicznych z różnych elementów środowiska jest wymiana jonowa na żywicach jonowymiennych. Celowe i ważne – z poznawczego i praktycznego punktu widzenia – jest wykorzystanie właściwości sorpcyjnych i jonowymiennych węgla aktywnych do zateżenia jonów metali ciężkich z badanych matryc przed analizą, którą wykonuje się najczęściej metodami spektroskopowymi, zwłaszcza za pomocą spektroskopii absorpcji atomowej (AAS).

Celem niniejszej pracy było określenie skuteczności sorpcji jonów wybranych metali ciężkich na węglu aktywnym poddanym modyfikacjom mającym na celu zróżnicowanie jego właściwości strukturalnych i powierzchniowych (hydrofobowo-hydrofilowych) oraz ilości i rodzaju grup funkcyjnych.

Jonowymienne właściwości węgla aktywnych

Różne metody modyfikacji węgla aktywnych umożliwiają zmiany jego właściwości adsorpcyjnych, jonowymiennych i katalitycznych [6–8]. Jednym z ważniejszych parametrów wpływających na sorpcję jonów na powierzchni węgla aktywnego jest jego budowa chemiczna, a zwłaszcza obecność powierzchniowych grup funkcyjnych [5,7–9]. Powierzchnia sorbentów węglowych jest pokryta w kilku procentach atomami tlenu, występującymi w różnego rodzaju połączeniach (grupach funkcyjnych). W wyniku procesu utleniania zawartość tlenowych połączeń na powierzchni węgla aktywnego może wzrosnąć do 25+30% [7], przy czym 90% tlenu obecnego na powierzchni węgla aktywnych występuje w połączeniach o charakterze grup funkcyjnych [10,11]. Ze względu na charakter chemiczny tlenowych grup funkcyjnych występujących na powierzchni węgla dzieli się je na kwasowe (karboksylowe, fenolowe, karbonylowe typu chinonowego, laktone), normalne i typu fluorosceiny oraz typu bezwodników

kwasowych) i zasadowe (nieco mniej poznane grupy odpowiadające strukturom chromenowym i pironopodobnym) [6,7].

Modyfikacja (utlenianie lub redukcja) metodami fizyczno-chemicznymi powierzchni węgla aktywnych skutkuje m.in. tworzeniem (lub eliminacją) na jego powierzchni różnego rodzaju polarnych i niepolarnych grup funkcyjnych [7]. Rodzaj stosowanego czynnika utleniającego oraz warunki prowadzenia procesu utleniania mają decydujący wpływ na charakter powierzchni otrzymanych węgla aktywnych. Proces utleniania można prowadzić w fazie gazowej [6,7,11] (powietrzem, tlenem, chlorem, parą wodną, tlenkami azotu, tlenkami siarki), a także w fazie ciekłej (przy użyciu roztworów kwasu azotowego, nadtlenu wodoru, nadmanganianu potasu, dwuchromianu potasu, podchlorynu sodu lub wapnia, kwasu fosforowego itp).

Utlenianie węgla za pomocą tlenu z fazy gazowej (np. powietrzem) w temperaturach niskich (<150 °C) lub w wysokich (>800 °C) powoduje powstanie na powierzchni węgla aktywnego głównie ugrupowań o charakterze zasadowym [6,7,12]. Węgle takie sorbują z roztworów wodnych kwasy, a nie sorbują zasady (tzw. węgle typu H [13]).

Utlenianie węgla aktywnego w środowisku ciekłym (niezależnie od użytego utleniacza) [6,7,13] oraz w środowisku gazowym w temperaturach 330+480 °C [7,13], jak również ozonem w dowolnej temperaturze [7] prowadzi do powstania grup funkcyjnych o charakterze kwasowym. Węgle takie sorbują z roztworów wodnych przede wszystkim zasady, nie sorbują natomiast kwasów (tzw. węgle typu L [13]). Sorbenty węglowe można traktować jako słabo kwasowe lub słabo zasadowe wymiennicze jonowe o niskiej pojemności jonowymiennej (2+4 mmol/g) [6].

Część doświadczalna

Preparatyka sorbentów węglowych

W badaniach zastosowano węgiel aktywny wytworzony z pestek śliwek, oznaczony symbolem A2PS, produkowany przez Zakłady Suche Destylacji Drewna w Hajnówce (obecnie GRYFSKAND). Wybór tego sorbentu podyktowany był jego stosunkowo dużą powierzchnią właściwą oraz powtarzalnymi właściwościami strukturalnymi różnych partii produkcyjnych. Ponadto wykazano, że sorbent ten – po odpowiedniej obróbce – nadaje się do celów analitycznych [2,3]. Przed badaniami sorbenty węglowe poddano procesom fizyczno-chemicznej obróbki w celu zróżnicowania ich właściwości strukturalnych oraz ilości i rodzaju powierzchniowych grup funkcyjnych. Do wyznaczenia powierzchniowych grup funkcyjnych, a co za tym idzie pojemności jonowymiennej

względem kationów i anionów, zmierzono adsorpcję z roztworów wodnych zasady sodowej i kwasu solnego ($0,05 \text{ mol/dm}^3$) przez poszczególne sorbenty węglowe. Do pomiarów zaadaptowano metodę opisaną w pracach [4,5]. W badaniach oceniono także możliwości wykorzystania modyfikowanych węgla aktywnych do sorpcji wybranych jonów metali ciężkich. W tym celu wyznaczono izotermy adsorpcji jonów Fe(III) , Pb(II) , Ni(II) , Co(II) , Cd(II) i Zn(II) w funkcji ich stężenia w wodzie, w zależności od pH roztworów. Następnie sorbenty węglowe testowano pod kątem możliwości ich zastosowania do celów analitycznych, tj. do wydzielania i zateżniania wybranych jonów metali ciężkich z roztworów wodnych za pomocą techniki ekstrakcji do fazy stałej (SPE) przed analizą za pomocą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (AAS).

Wyjściowy sorbent, po oczyszczeniu, poddano różnego rodzaju procesom obróbki fizyczno-chemicznej w celu zróżnicowania jego właściwości strukturalnych oraz ilości i rodzaju grup funkcyjnych na powierzchni [6–8].

Węgiel wyjściowy A2PS (frakcja $0,063+0,100 \text{ mm}$) odmity od zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych poprzez ekstrakcję roztworami kwasu solnego, zgodnie z procedurą opisaną w pracach [2,3]. Po ekstrakcji próbkę węgla przemyto wodą destylowaną i acetonem oraz wysuszono w temperaturze ok. 130°C (sorbent A2PS-1). Sorbent A2PS-2 otrzymano przez wygrzanie wyjściowego węgla A2PS-1 w atmosferze wodoru w temperaturze 800°C , w kwarcowym reaktorze ze złożem fluidalnym przez 6 godzin. Sorbent A2PS-3 otrzymano przez utlenienie węgla A2PS-1 roztworem kwasu azotowego (6 mol/dm^3) w temperaturze wrzenia przez jedną godzinę. Odmity wodą destylowaną węgiel wysuszono w temperaturze 150°C . Proces utlenienia węgla A2PS-1 30% nadtlenkiem wodoru przeprowadzono w sposób identyczny jak obróbkę kwasem azotowym. Otrzymany sorbent oznaczono symbolem A2PS-4. Wyjściowy węgiel A2PS-1 utleniono tlenem z powietrza w kwarcowym reaktorze ze złożem fluidalnym w strumieniu powietrza w temperaturze 300°C przez 1 godzinę (sorbent A2PS-5). Sorbenty od A2PS-6 do A2PS-8 otrzymano przez aktywację parą wodną prowadzoną w reaktorze fluidalnym, odpowiednio w temperaturach 800°C , 850°C i 900°C przez 1 godzinę. W trakcie trwania procesu uległo wypaleniu odpowiednio 15%, 25% i 40% masy wyjściowego sorbentu węglowego. Po procesie aktywacji sorbenty wygrzano w temperaturze 800°C w atmosferze wodoru przez 8 godzin.

Wpływ pH na sorpcję jonów metali

Przygotowano wodne roztwory azotanów wybranych jonów metali, tj. Fe(III) , Pb(II) , Ni(II) , Co(II) , Cd(II) i Zn(II) o stężeniu ok. 10^{-3} mol/dm^3 . Dla zminimalizowania wpływu siły jonowej tych roztworów na procesy adsorpcji dodano do każdej próbki po 0,1 mola KCl. Za pomocą roztworów HNO_3 lub NaOH (o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$) doprowadzono badane próbki do odpowiedniego pH. Po tym do kolbek odważono po około 0,5 g poszczególnych rodzajów węgla i dodano po 50 cm^3 sporządzonych roztworów jonów metali. Po ustaleniu się równowagi adsorpcyjnej (po około 5 godz.) oznaczono stężenia metali na spektrofotometrze adsorpcji atomowej AAS-3 (Zeiss Jena).

Równowagowe izotermy sorpcji metali

Pomiary równowagowych izoterm sorpcji badanych kationów wykonano w następujący sposób: sporządzono roztwory jonów metali o stężeniach od 0,1 do $8,0 \text{ mmol/dm}^3$. Następnie do kolbek o pojemności 250 cm^3 odważono po około 0,5 g

węgla aktywnego (A2PS-1+A2PS-8), dodano po 50 cm^3 roztworu soli badanego kationu o wzrastającym stężeniu i wytrząsano przez 5 godzin. Po ustaleniu się równowagi zmierzono pH roztworu (pH-metr Radelkis OP 208/1), a następnie badane próbki pozostawiono na 1 godzinę w celu sedimentacji zawiesin węgla. Z klarownej warstwy badanych próbek pobrano odpowiednią ilość roztworu do analizy metodą absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej AAS.

Zateżnianie jonów metali

Do badań wykorzystano technikę ekstrakcji do fazy stałej (SPE) na kolumnie zawierającej 0,5 g sorbentu A2PS-2 (najsilniej sorbującego jony metali z roztworu wodnego). Po przemyciu kolumny 50 cm^3 wody destylowanej przepuszczono przez złożę 500 cm^3 roztworu wodnego jonów metali o stężeniu $0,01 \text{ mmol/dm}^3$ (ok. $20+25 \text{ cm}^3/\text{min}$). Po przepłukaniu 10 cm^3 wody destylowanej zasorbowane na kolumnie jony ekstrahowano trzema porcjami po 5 cm^3 spektralnie czystego kwasu solnego (1 mol/dm^3). Otrzymany przesącz poddano analizie na zawartość danego jonu przy pomocy AAS. Sprawność procesu (%) obliczono jako stosunek stężenia rzeczywistego do teoretycznie możliwego do otrzymania przy pełnym odzysku analizowanych jonów. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 2 oraz na rysunku 9.

Dyskusja wyników

Struktura porowata węgla aktywnych

Wyjściowy sorbent węglowy A2PS-1 charakteryzował się powierzchnią właściwą $1093 \text{ m}^2/\text{g}$, objętością porów równą $0,77 \text{ cm}^3/\text{g}$ i średnim promieniem porów $11,3 \text{ \AA}$ (tab.1). Wygrzanie węgla w temperaturze 800°C w atmosferze wodoru spowodowało wzrost powierzchni właściwej sorbentu do $1255 \text{ m}^2/\text{g}$, przy tej samej objętości porów i tym samym średnim promieniu porów. Poddanie węgla aktywnego A2PS-1 procesom utleniania roztworami HNO_3 i H_2O_2 wzbogaciło powierzchnię sorbentu w polarne tlenowe grupy typu $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $=\text{CO}$ itp. i zróżnicowało właściwości strukturalne otrzymanych sorbentów (tab.1). Przy tym utlenianie kwasem azotowym nie spowodowało zmiany powierzchni właściwej ani średniego promienia porów, zmalała tylko objętość porów sorbentu do $0,66 \text{ cm}^3/\text{g}$ (A2PS-3). Utlenienie nadtlenkiem wodoru spowodowało natomiast wzrost powierzchni właściwej do $1208 \text{ m}^2/\text{g}$, przy praktycznie tej samej średnicy porów i niewielkim spadku całkowitej objętości porów do $0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ (A2PS-4).

Tabela 1. Charakterystyka sorbentów węglowych

Sorbent	Powierzchnia właściwa (BET) m^2/g	Objętość porów cm^3/g	Średni promień porów $\text{\AA}$	Statyczna pojemność jonowymienna mmol/g	
				kationowa	anionowa
A2PS-1	1093	0,77	11,3	0,50	0,27
A2PS-2	1255	0,77	11,2	0,08	0,39
A2PS-3	1090	0,66	11,1	1,33	0,11
A2PS-4	1208	0,72	11,2	0,62	0,20
A2PS-5	1138	0,64	10,8	0,64	0,17
A2PS-6	1281	0,75	11,0	0,20	0,30
A2PS-7	1317	0,80	11,6	0,22	0,31
A2PS-8	1618	1,02	11,8	0,23	0,30

Utlenczenie węgla A2PS-1 powietrzem w temperaturze 300 °C, przy ubytku około 10% masy sorbentu, spowodowało wzrost jego powierzchni właściwej do 1138 m²/g i spadek objętości porów do 0,64 cm³/g (A2PS-5).

Proces aktywacji badanych sorbentów węglowych parą wodną prowadził do znacznego wzrostu powierzchni właściwej i objętości porów oraz zmienił średni promień porów. Zgodnie z przewidywaniem, zmiana temperatury procesu aktywacji, przy pozostałych stałych parametrach procesu, spowodowała różny stopień zgazowania sorbentu. W temperaturze 800 °C otrzymano 15% ubytek masy sorbentu, co spowodowało wzrost powierzchni właściwej o około 200 m²/g (A2PS-6). Z kolei procesy aktywacji prowadzone w temperaturach 850 °C i 900 °C spowodowały wzrost powierzchni właściwej odpowiednio do 1317 m²/g i 1618 m²/g (A2PS-8 i A2PS-7, tab.1). Aktywacja spowodowała również wzrost ogólnej objętości porów nawet do około 1 cm³/g (A2PS-8, tab.1). Po procesie aktywacji parą wodną sorbenty A2PS-6+A2PS-8 były wygrzane w atmosferze wodoru, podobnie jak sorbent A2PS-2, powinny więc także mieć właściwości hydrofobowe [6].

Dla wyznaczenia statycznej pojemności jonowymiennej badanych sorbentów wykonano miareczkowanie ich zawiesiny za pomocą roztworów NaOH i HCl (0,05 mol/dm³). Zgodnie z danymi zawartymi w pracach [14–16], poszczególne grupy o charakterze kwasowym (kationowymienne), obecne na powierzchni węgla, powinny ulegać zobojętnieniu w roztworach odpowiednich zasad w określonej kolejności, co w praktyce pozwala na określenie w przybliżeniu stężenia i rodzaju tych grup. W warunkach omawianych badań, przy miareczkowaniu roztworem zasady sodowej, nie wyznaczono obecności grup karbonylowych w ogólnej ilości grup kationowymiennych.

Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, że pojemność jonowymienna wyjściowego węgla A2PS-1 wynosiła odpowiednio: kationowa 0,50 mmol/g, anionowa 0,27 mmol/g. Obróbka węgla wodorem spowodowała wyraźny spadek pojemności jonowymiennej kationowej do 0,08 mmol/g i wzrost o 50% pojemności anionowej (A2PS-2). Rezultat ten jest zgodny z danymi cytowanymi w literaturze [6], gdzie wykazuje się, że modyfikacja węgla aktywnego w podwyższonej temperaturze przy użyciu wodoru jako czynnika modyfikującego zmniejsza przede wszystkim ilość grup karboksylowych (–COOH), a także przyczynia się do spadku właściwości hydrofilowych na korzyść hydrofobowych [6]. Odwrotne zależności zaobserwowano dla sorbentów otrzymanych przez utlenienie kwasem azotowym, nadtlaniem wodoru i tlenem z powietrza w temperaturze 300 °C. Nastąpił tutaj wzrost pojemności jonowymiennej kationowej i spadek pojemności anionowej. Najwyższe wartości pojemności jonowymiennej kationowej otrzymano dla adsorbentu utlenionego kwasem azotowym – 1,33 mmol/g dla węgla A2PS-3. Były to rezultaty zbliżone z danymi prezentowanymi w monografii [6].

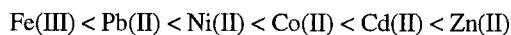
Węgiel aktywny utleniony nadtlaniem wodoru miał podobne pojemności jonowymienne jak utleniony powietrzem, tj. odpowiednio 0,62 mmol/g (A2PS-4) i 0,64 mmol/g (A2PS-5). Proces aktywacji parą wodną prowadził do identycznych zmian jak w wypadku obróbki sorbentu w atmosferze wodoru w podwyższonej temperaturze – sumaryczna ilość grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego obniżyła się. Nastąpił przy tym wzrost pojemności wymiennej w stosunku do anionów i spadek w stosunku do kationów.

Analiza pojemności jonowymiennych badanych sorbentów węglowych (A2PS-1A2PS-8) wykazała, że ich sumaryczne wartości praktycznie nie zależały od powierzchni właściwej sorbentu. Spośród badanych sorbentów największą pojemność jonowymienną kationową miał sorbent o najmniejszej powierzchni właściwej (A2PS-3, tab.1).

Sorpccja jonów metali na węglach aktywnych

W pierwszym etapie badań wyznaczono ilości zaadsorbowanych kationów metali (%) na poszczególnych węglach w zależności od pH roztworu. Aby zminimalizować wpływ siły jonowej roztworu na proces adsorpcji, we wszystkich pomiarach dodano do roztworu 0,1 mola chlorku potasu. Zmian pH roztworów dokonano poprzez zakwaszenie kwasem azotowym lub alkalizację wodorotlenkiem sodu. Badania zależności sorpcji jonów metali od pH roztworu dają informacje nie tylko o właściwościach jonowymiennych węgla aktywnego, lecz także o zdolności do sorpcji kompleksów tych jonów, np. chlorkowych, mogących powstawać w roztworze.

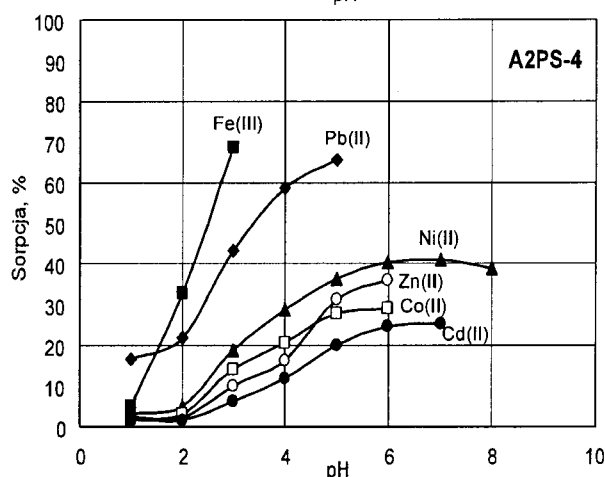
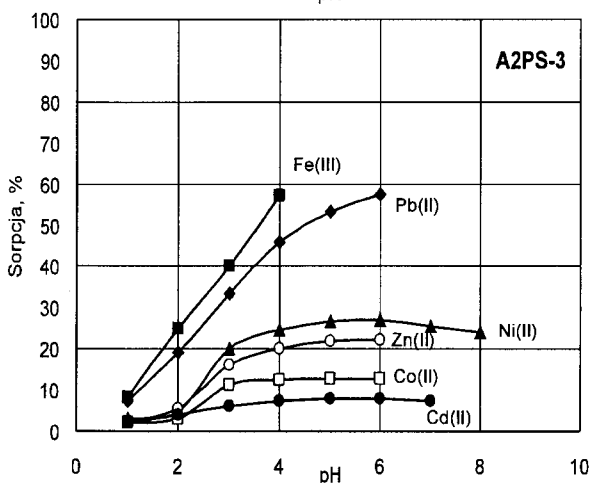
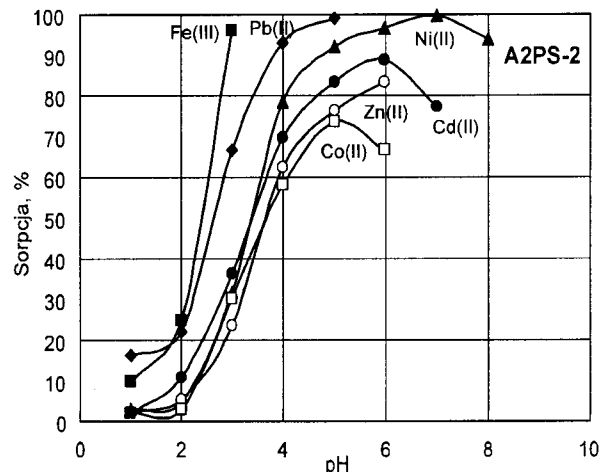
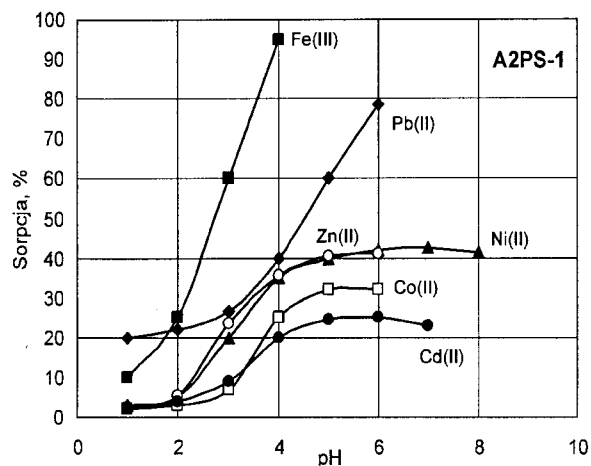
Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wykresy zależności sorpcji badanych jonów od pH roztworu. Spośród badanych jonów najwyższą sorpcję wykazały jony Fe(III), następnie Pb(II), Ni(II) oraz Co(II), natomiast najmniejszą sorpcję zaobserwowano dla jonów Cd(II) i Zn(II). Z otrzymanych rezultatów wynika, że poszczególne jony sorbuje się na badanych węglach w podobnej kolejności jak są umieszczone w szeregu powinowactwa do wymiany jonowej metali [17,18]:



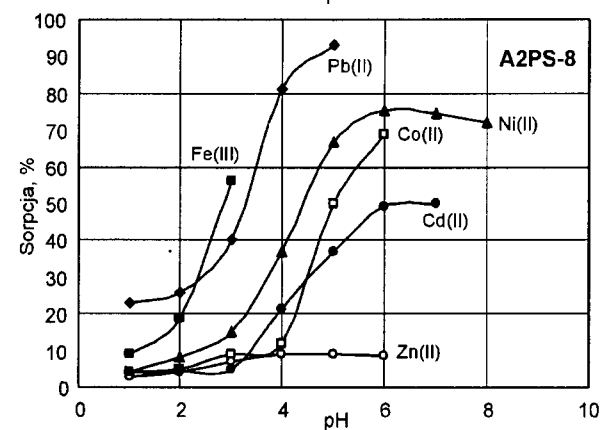
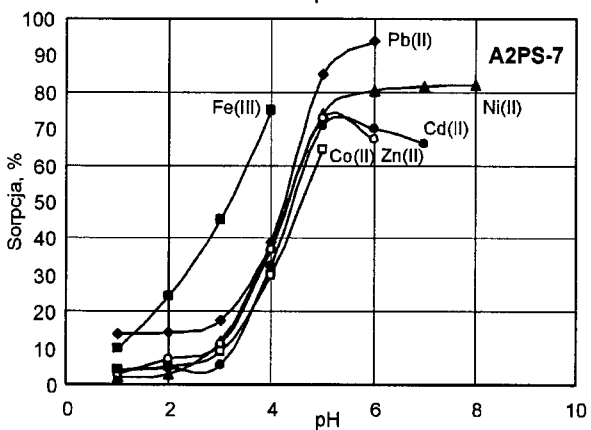
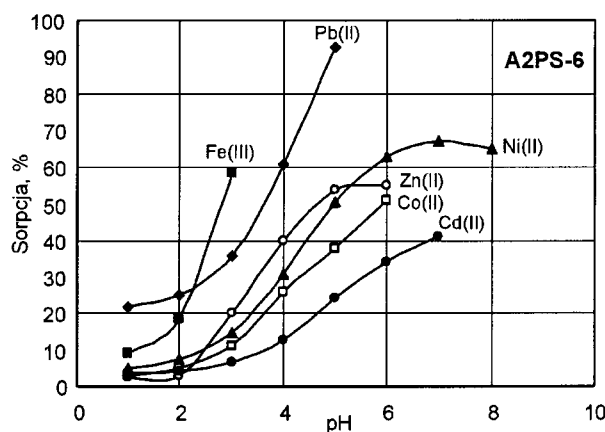
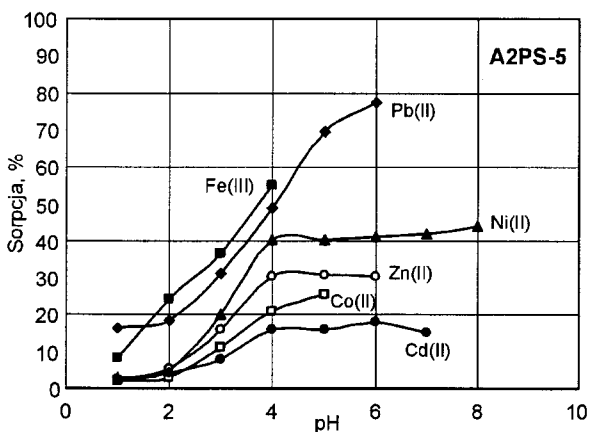
Dla dokładniejszego zanalizowania badanych zależności na rysunku 3 przedstawiono sorpcję badanych kationów na poszczególnych węglach z ich roztworów o stałym stężeniu jonów wodorowych (pH=4). Stwierdzono wyraźnie zarysowaną sekwencję zmian stopnia sorpcji od miejsca kationów w szeregu współczynników selektywności wymiany jonowej [17,18]. Ponadto z przebiegu tych zależności wynika, że jony sorbowwały się na badanych węglach niezależnie od ich pojemności jonowymiennych. Dla niemal wszystkich jonów najwyższą sorpcję zaobserwowano na węglu A2PS-2 (wygrzewanym w H₂), a więc na sorbencie o zdecydowanie najniższej pojemności kationowymiennej. Z drugiej strony najniższą sorpcję zaobserwowano na węglach A2PS-7 i A2PS-8, mających równie niskie wartości pojemności jonowymiennych.

Badając przebieg izoterm sorpcji jonów Fe(III) i Pb(II) na niektórych węglach (A2PS-1, A2PS-2 i A2PS-4) stwierdzono, że następował wyraźny wzrost ich sorpcji przy stosunkowo niskim zakresie odczynu (pH=1+3). Efekt ten mógł być spowodowany wzrostem dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych węgla wraz ze wzrostem pH roztworu. Również na tych wykresach (rys.1, 2) zaobserwowano różne nachylenie krzywych zależności wielkości sorpcji – największe dla jonów Fe(III) i Pb(II), niższe dla pozostałych jonów. Zmiany te mogły się wiązać z różną zdolnością do tworzenia kompleksów przez te jony, np. [FeCl₄][–], [PbCl₄]^{2–}, [Zn(Cl)₄]^{2–} itp. i w związku z tym większą możliwością sorbowania się takich kompleksów na powierzchni węgla [17].

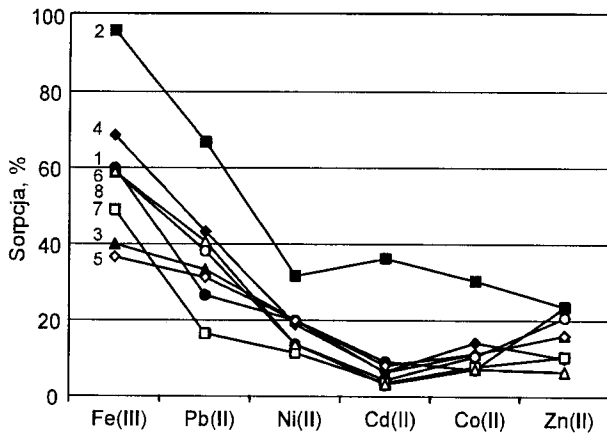
Występuje jeszcze jedno zjawisko powodujące wzrost sorpcji jonów niektórych metali na powierzchni węgla, tj. strącanie powierzchniowe [17–19]. Dla przykładu, jony Fe(III) ulegają wytrąceniu w postaci wodorotlenków już przy pH<3; inne jony, jak np. Cd(II), ulegają strąceniu przy pH>7 [17].



Rys. 1. Sorpcja jonów wybranych metali ciężkich na sorbentach węglowych A2PS-1+A2PS-4 w zależności od pH roztworu



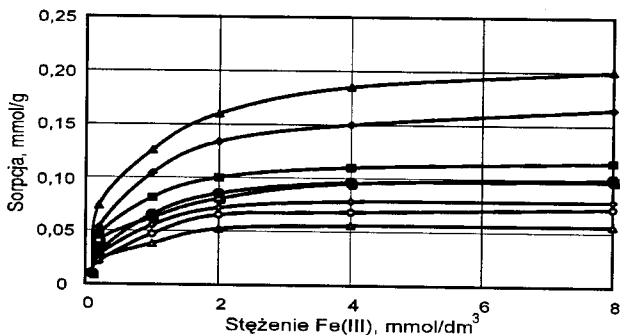
Rys. 2. Sorpcja jonów wybranych metali ciężkich na sorbentach węglowych A2PS-5+A2PS-8 w zależności od pH roztworu



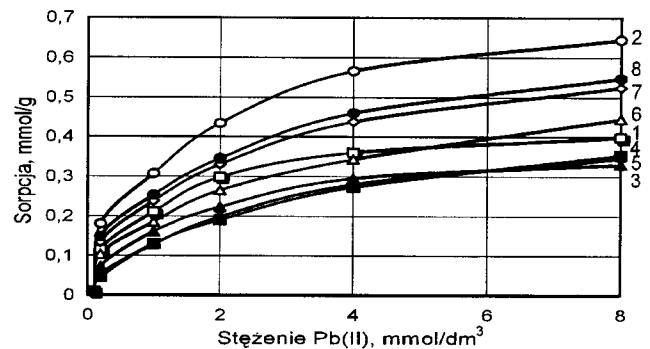
Rys. 3. Porównanie sorpcji metali na węglach A2PS-1+A2PS-8 przy stałym pH=4

Trudno tu ocenić wpływ omówionych wyżej procesów na przebiegi otrzymanych izoterm sorpcji, ponieważ dla sorbentu A2PS-2 otrzymano zdecydowanie wyraźniejsze wzrosty sorpcji przy $\text{pH} \approx 2$, inaczej niż dla innych sorbentów, pomimo że sorbent ten miał najmniejszą pojemność jonowymienną kationową. Wy tłumaczyć to można tym, że miał on najwyższą pojemność jonowymienną anionową i prawdopodobnie badane jony adsorbowały się w formie elektroujemnych kompleksów. Potwierdzeniem tego był przebieg izoterm sorpcji badanych jonów na węglach aktywowanych parą wodną [17]. Węgle A2PS-6+A2PS-8 miały stosunkowo wysokie wartości statycznej pojemności anionowymiennej (tab.1). Najniższe wartości sorpcji badanych jonów otrzymano na sorbencie A2PS-3 – o najwyższej pojemności jonowymiennej kationowej. Ponieważ prowadzone badania dotyczyły sorpcji kationów metali na węglach aktywnych, jest to nieco zaskakujący rezultat.

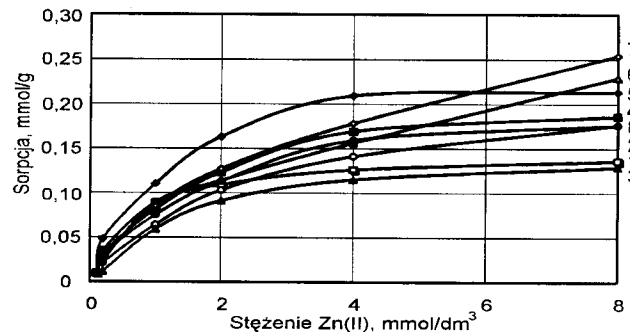
Na testowanych sorbentach wyznaczono także izoterm sorpcji wybranych jonów w funkcji ich stężenia. Aby zminimalizować wpływ zmiany siły jonowej roztworów przy różnych stężeniach jonów metali, pomiary wykonano przy stałym dodatku chlorku potasu ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) i naturalnym pH, jakie otrzymano po rozpuszczeniu badanej soli w roztworze wodnym. Na rysunkach 4–6 pokazano odpowiednie izoterm adsorpcji jonów Fe(III), Pb(II) i Zn(II) na poszczególnych sorbentach węglowych (tab.1). Z przeprowadzonych badań wynika, że na węglach tych wzrost sorpcji dla poszczególnych jonów zależał w różny sposób od pojemności jonowymiennych (kationowych i anionowych) analizowanych sorbentów. Dla jonów Fe(III) sorpcja wzrastała wraz ze wzrostem pojemności jonowymiennej kationowej (najwyższa sorpcja na węglu A2PS-3 o pojemności anionowej $1,33 \text{ mmol/g}$, następnie na sorbentach A2PS-4 i A2PS-5, najniższa na węglach A2PS-2 i A2PS-6+8).



Rys. 4. Izoterm sorpcji jonów Fe(III) na węglach A2PS-1+A2PS-8



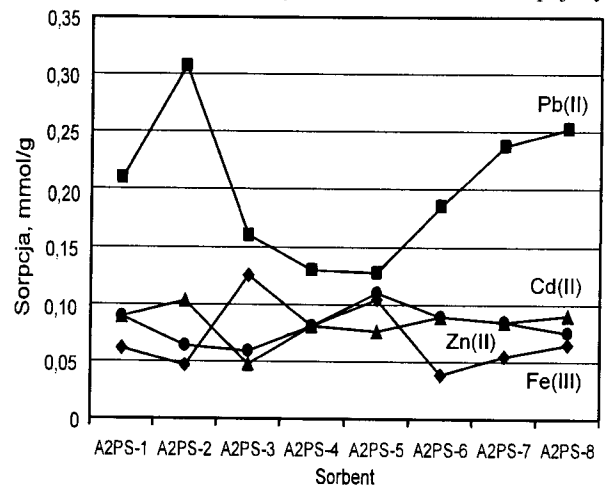
Rys. 5. Izoterm sorpcji jonów Pb(II) na węglach A2PS-1+A2PS-8



Rys. 6. Izoterm sorpcji jonów Zn(II) na węglach A2PS-1+A2PS-8

Odwrotny przebieg zależności zaobserwowano dla jonów Pb(II) i Cd(II), gdzie najwyższą zdolność sorpcyjną miał węgiel charakteryzujący się najwyższą pojemnością jonowymienną anionową A2PS-2 oraz sorbenty A2PS-6+A2PS-8, zaś najniższą sorbenty o najmniejszej pojemności anionowymiennej A2PS-3 i A2PS-5. Dla innych kationów, np. Zn(II), nie było wyraźnej korelacji pomiędzy pojemnością jonowymienną kationową bądź anionową sorbentów węglowych i wielkością sorpcji badanego kationu. Ponadto analizowane izoterm przecinały się, co może sugerować, że proces sorpcji był bardziej złożony i zależał od różnych procesów fizyczno-chemicznych, których udziały zmieniały się wraz ze wzrostem stężenia kationów w roztworach.

Dla porównania wartości sorpcji poszczególnych jonów na sorbentach węglowych A2PS-1+A2PS-8 na rysunku 7 przedstawiono wartości sorpcji tych kationów przy stężeniu 1 mmol/dm^3 . Najwyższą sorpcję spośród analizowanych kationów wykazały przy tym stężeniu jony Pb(II) na wszystkich testowanych sorbentach węglowych. Dla jonów Pb(II) wartość sorpcji była



Rys. 7. Porównanie sorpcji jonów metali przy stałym stężeniu roztworu (1 mmol/dm^3) na węglach A2PS-1+A2PS-8

proporcjonalna do wartości pojemności anionowymiennej węgla (tab.1). Wynika stąd, że jony Pb(II) nie sorbowały się w wyniku wymiany kationów z grupami powierzchniowymi węgla, a raczej sorbowały się w postaci anionowych kompleksów, prawdopodobnie chlorkowych typu $[Pb(Cl)_3]^{1-}$, $[Pb(Cl)_4]^{2-}$, itp. Podobnie zachowywały się w procesie sorpcji jony kadmu (II) [19].

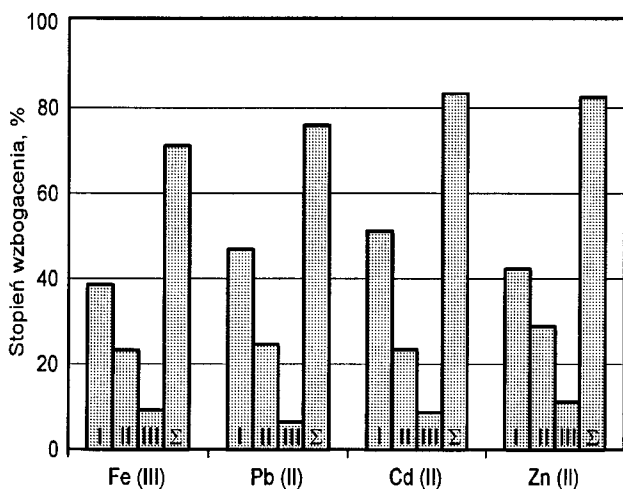
Sorpcja jonów Fe(III), jak stwierdzono wyżej, wzrastała wraz ze wzrostem pojemności kationowymiennej węgla (tab.1), a więc jony te prawdopodobnie ulegały wymianie kationowej. Na podstawie otrzymanych rezultatów można wnioskować, że mechanizm sorpcji badanych jonów na węglach o różnej budowie i różnej ilości powierzchniowych grup funkcyjnych zmieniał się w zależności od właściwości powierzchniowych sorbentu węglowego rodzaju kationu i składu roztworu.

Wydzielanie i zateżnienie jonów metali

Wnioski wynikające z badań przebiegu sorpcji jonów metali na spreparowanych węglach aktywnych postanowiono wykorzystać do celów praktycznych, a mianowicie do wydzielania i wzbogacenia śladowych ilości tych jonów, w celu ich dalszego oznaczenia ilościowego. Do badań wybrano sorbent A2PS-2, otrzymany przez wygrzanie wyjściowego węgla w atmosferze wodoru w temperaturze 800 °C, ponieważ uzyskano na nim najwyższe wartości sorpcji dla większości badanych jonów metali. W tabeli 2 i na rysunku 8 podano rezultaty badań nad sprawnością wzbogacania wybranych jonów metali zawartych w poszczególnych frakcjach eluentu z kolumnki (po 5 cm³ HCl 1 mol/dm³) oraz sumaryczną wartość odzysku wszystkich trzech frakcji. Stwierdzono, że sumaryczna sprawność wzbogacania zawierała się w granicach 75÷85%.

Tabela 2. Sprawność procesu wzbogacania wybranych jonów metali metodą ekstrakcji do fazy stałej na sorbencie węglowym A2PS-2

Analit	Sprawności wzbogacania w poszczególnych porcjach ekstraktu, %			Sumaryczny odzysk jonów %
	I ekstrakt	II ekstrakt	III ekstrakt	
Pb(II)	46,9	24,6	6,4	75,9
Fe(III)	38,6	23,3	9,2	71,1
Zn(II)	42,3	28,9	11,2	82,4
Cd(II)	51,2	23,4	8,6	83,2



Rys. 8. Sprawności procesu wzbogacania jonów metali, wyznaczone metodą SPE na sorbencie węglowym A2PS-2, dla poszczególnych porcji ekstraktu (I-III) i wartości sumaryczne

Stopnie odzysku otrzymane dla poszczególnych frakcji były najwyższe dla pierwszej porcji ekstraktu (ok. 50%), zaś dla następnych frakcji dość gwałtownie malały (rys.8). Wyniki te nie sugerują jednoznacznie, czy proces wzbogacania jonów na powierzchni węgla aktywnego może być określony niepełną sorpcją czy też desorpcją analizowanych jonów w roztworach wodnych. Desorpcja za pomocą kolejnych porcji ekstrahentu (HCl, 1 mol/dm³) nie pozwoliła na osiągnięcie 100% sprawności wzbogacania oznaczanych kationów, co może raczej sugerować ich niepełną sorpcję.

Wnioski

♦ Poprzez fizyczno-chemiczną modyfikację uzyskano węgle aktywne mające różne rodzaje i różne ilości powierzchniowych grup funkcyjnych. Obróbka badanych adsorbentów wodorem w temperaturze 800 °C oraz parą wodną w temperaturach 800÷900 °C spowodowała spadek kationowej pojemności wymiennej i wzrost anionowej pojemności wymiennej. Jednocześnie po procesach utleniania kwasem azotowym, nadtlaniem wodoru i powietrzem w temperaturze 300 °C następował wzrost kationowej pojemności wymiennej i spadek anionowej pojemności wymiennej. Największe wartości kationowej pojemności wymiennej otrzymano dla sorbentu utlenionego kwasem azotowym (A2PS-3 – 1,33 mmol/g), natomiast anionowej – dla sorbentu poddanego obróbce termicznej w atmosferze wodoru (A2PS-2 – 0,39 mmol/g).

♦ Zmiany wartości sorpcji badanych jonów metali na węglach aktywnych były zgodne z szeregiem ich powinowactwa do wymiany jonowej [17]. Na podstawie otrzymanych danych można sądzić, że mechanizm sorpcji jonów metali ciężkich na węglach o różnej budowie i ilości powierzchniowych grup funkcyjnych był bardzo różny.

♦ Badając proces wydzielania i zateżnienia jonów metali ciężkich w roztworach wodnych na kolumnkach sorpcyjnych techniką ekstrakcji do fazy stałej (SPE) otrzymano sprawność w granicach 75÷85%. Z rozważań teoretycznych wynika, że otrzymane rezultaty mogły być spowodowane prawdopodobnie niecałkowitą sorpcją tych jonów z roztworu na powierzchni sorbentu w kolumnie adsorpcyjnej.

Niniejszy artykuł zawiera wyniki badań wykonanych w ramach pracy nr 3 TO9A 03611, finansowanej przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

1. W. WOLAK, R. LEBODA, Z. HUBICKI: Metale ciężkie w środowisku i ich analiza. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Chełm 1995.
2. A. ŁODYGA, R. LEBODA: Zastosowanie krajowego modyfikowanego węgla aktywnego do chromatograficznej kontroli pracy instalacji przygotowania gazu do syntezy amoniaku. *Przem. Chem.*, 1990, 69 (9), s. 402.
3. R. LEBODA, A. ŁODYGA: Studies on the application of Polish commercial active carbons in chromatography. Preparation and properties of adsorbents for separation of low-boiling compounds. *Chem. Anal.*, 1991, 36, p. 36.
4. S. WELLER, T. YOUNG: Oxygen complexes on charcoal. *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, pp. 4155–4162.
5. H. JANKOWSKA, S. NEFFE, A. ŚWIATKOWSKI: Investigations of the electrochemical properties of activated carbon and carbon black. *Electrochimica Acta*, 1981, 26 (12), p. 1861

6. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, L. STAROSTIN, J. ŁAW-RINIENKO-OMIECYNKA: Adsorpcja jonów na węglu aktywnym. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.
7. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
8. H. JANKOWSKA, J. CHOMA, J. BURAKIEWICZ-MORTKA, A. ŚWIĄTKOWSKI: Investigations of the electrochemical properties of activated carbon and carbon black. *Przem. Chem.*, 1987, 1, p. 39.
9. T. van der PLAS: Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts. Academic Press, London 1970.
10. D. RIVIN: Surface properties of carbon. *Rubber Chem. Technol.*, 1971, 44, p. 307.
11. A. SZCZĘŚNY: Zdolności sorpcyjne i właściwości katalityczne węgla aktywowanych i modyfikowanych chlorem oraz promowanych kationami Cr(III) i Ni(II). *Przem. Chem.*, 1981, 4, ss. 187–189.
12. B. S. STEENBERG: Adsorption and exchange of ions on activated charcoal. Alquist Wiksells, Uppsala 1944.
13. M. ROZWADOWSKI: Badanie sorpcji alkoholi alifatycznych na węglach atywowanych. V. Wpływ modyfikacji powierzchni sorbenta. *Chem. Stos.*, 1976, 20, ss. 271–284.
14. H. P. BOEHM, W. SCHOLZ: Graphite oxide. IV. Comparison of the methods of graphite oxide preparation. *Ann. Chem.*, 1966, 691, pp. 1–8.
15. H. P. BOEHM, E. DIEHL, W. HECK, R. SAPPOK, *Angew. Chem.*, 1964, 76, p. 742.
16. H. P. BOEHM: Funktionelle Gruppen an Festkörper-Oberflächen. *Angew. Chem.*, 1966, 78, pp. 617–628.
17. R. DOBROWOLSKI, J. MIERZWA: Application of activated carbon for the enrichment of some heavy metals and their determination by atomic spectrometry. *Vestn. Slov. Kem. Drus.*, 1992, 39, (1), p. 55.
18. H. HARKER, J. T. GALLAGHER, A. PARKIN: Reaction of carbon with oxidizing gases, the role of unpaired electrons. *Carbon*, 1966, 4, pp. 401–409.
19. A. GIERAK: Application of carbon-mineral adsorbents for isolation and concentration in trace analysis. *Ads. Sci. Technol.*, 1996, 14, (1), p. 47.

Sorption of Selected Heavy Metal Ions on Active Carbons

Investigated was the sorption of heavy metals (Fe(III), Pb(II), Ni(II), Co(II) Cd(II) and Zn(II)) from aqueous solutions on carbon adsorbents which varied in surface properties. To examine the efficiency of single metal concentration on the carbon adsorbent use was made of the solid phase extraction technique. The initial carbon material was purchased from GRYFSKAND (Hajnówka, Poland). The adsorbents were processed by a variety of physicochemical methods in order to change the porous

structure, as well as the amount and type of the polar groups on the surface. Metal concentrations were measured by atomic absorption spectroscopy. Analysis of the sorption isotherms for heavy metals on modified active carbons suggests that the sorption process was affected by the type of the metal sorbed, by the pH of the solution, by the nature of the adsorbent surface and by the presence of other ions in aqueous solution.