



Wpływ pola ultradźwiękowego na adsorpcję kationów kadmu

Joanna Lach, Ewa Okoniewska, Longina Stępiak, Ewa Ociepa
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Węgłe aktywne wykorzystywane są najczęściej do usuwania z wody związków organicznych, ale w pewnych przypadkach również metali ciężkich [3, 21]. W ściekach z wielu gałęzi przemysłu obecne są jony metali ciężkich. Do toksycznych metali często znajdujących się w ściekach zaliczyć można miedź, kadm, chrom, cynk, nikiel i ołów [7]. Usuwanie więc metali ze ścieków jest ważnym problemem. Kadm z wody i ścieków może być usuwany poprzez: chemiczne strącanie, współstrącanie z żelazem, wymianę jonową, koagulację i flokulację, filtrację, kompleksowanie i biosorpcję, procesy membranowe i ekstrakcję. Szeroko stosowana jest również adsorpcja na węglu aktywnym produkowanym z różnych materiałów, często odpadowych, np. koksu, torfu, drewna, trocin, skorupki orzechów [10, 18] ryżowych [16], odpadów owocowych i warzywnych [9].

W literaturze analizowana jest również adsorpcja metali ciężkich na różnych adsorbentach [14], z roztworów jedno i wieloskładnikowych [6], na utlenionych i nieutlenionych węglach aktywnych oraz na węglach modyfikowanych [13, 18, 21]. Badania prowadzone są w celu:

- określenie możliwości adsorpcji metali ciężkich na komercyjnych węglach aktywnych,
- poszukiwania nowych tanich adsorbentów np. z materiałów odpadowych,
- modyfikacji węgla aktywnych zwiększających ich pojemności adsorpcyjne w stosunku do jonów metali ciężkich.

Adsorpcja jonów metali ciężkich zależy od wielkości powierzchni właściwej, od struktury porowatej, a przede wszystkim od chemicznej budowy powierzchni węgla aktywnego [1, 24]. Według wielu autorów najwyższa adsorpcja metali ciężkich zachodzi na węglach aktywnych posiadających dużo grup funkcyjnych zdolnych do wymiany jonów [7]. Jednym z analizowanych kierunków zwiększenia efektów adsorpcji jonów metali ciężkich lub regeneracji węgla po takiej adsorpcji jest wykorzystanie energii pola ultradźwiękowego [4, 8, 11]. Energia ultradźwięków stosowana jest w różnych procesach inżynierii środowiska [12, 22, 23].

Celem niniejszej pracy było badanie wpływu na adsorpcję kadmu modyfikacji węgla aktywnego polem ultradźwiękowym. Innym analizowanym zagadnieniem była ocena wpływu sonifikacji roztworu zawierającego kadm, roztworu kadmu z granulowanym węglem aktywnym i roztworu kadmu z pylistym węglem aktywnym na uzyskane pojemności adsorpcyjne.

2. Materiały i metody

2.1. Użyte adsorbenty węglowe

W badaniach użyto trzech komercyjnych granulowanych typów węgla aktywnego używanych do uzdatniania wody (R, F, W) i pylistego (P). Ich charakterystykę zamieszczono w tabelach 1–3. Grupy funkcyjne oznaczono i zinterpretowano, stosując metodykę Bohema [2]. Metoda ta polega na selektywnej neutralizacji grup funkcyjnych zasadami o różnej mocy (NaHCO_3 – 0,1 M, Na_2CO_3 – 0,05 M, NaOH – 0,1 M, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ – 0,1 M). Przed przystąpieniem do badań granulowany węgiel aktywny poddano odpopielaniu, które miało na celu usunięcie wpływu alkalicznych wyciągów wodnych węgli na podwyższenie pH badanych roztworów. Do odpopielania użyto 10% roztworu HCl . Po odpopielaniu węgiel aktywny przepłukano wodą destylowaną i poddano suszeniu w temperaturze 105°C . Tak przygotowane węgle oznaczono R0, F0 i W0. Węgiel pylisty przed dawkowaniem jedynie suszono. Powierzchnię właściwą (S_{BET}) i rozkład porów wyznaczono na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu w 77K na aparaturze Sorptomatic 1990 (tabela 2). Rozkład objętości porów wyznaczono metodą Horvatha i Kawazoe. Objętość makroporów wyznaczono z użyciem porozymetru Porosimeter 2000.

Tabela 1. Właściwości fizyczne i chemiczne węgla aktywnych (PN-83/C-97555)
Table 1. Physical and chemical properties of activated carbons R0, F0 and W0 (PN-83/C-97555)

Wskaźnik	Badane węgle aktywne		
	R0	F0	W0
Masa nasypowa, g/dm ³	417	542	450
Nasiąkliwość wodna, cm ³ /g	0,97	0,72	0,61
Wytrzymałość mechaniczna, %	98	97	98
pH wyciągu wodnego	8,6	6,8	6,8
Własność adsorpcyjne wobec:			
– błękitu metylenowego, LM	34	31	28
– jodu, LI, mg/g	760	1055	1117
– fenolu *, mg/g	53,8	55,6	59

*Badania sorpcji fenolu prowadzono z roztworu o objętości 0,25 dm³ o stężeniu 250mg/dm³ z dodatkiem 1 g węgla aktywnego

Tabela 2. Rozkład objętości kapilar w węglach aktywnych
Table 2. The distribution of capillaries volumes in activated carbons

Symbol węgla		Promień kapilar, nm					ΣΔV cm ³ /g	S _{BET} m ² /g
		<1,5	1,5÷15	15÷150	150÷ 1500	1500÷ 7500		
		Objętość kapilar ΔV						
W0	cm ³ /g	0,244	0,106	0,049	0,2530	0,276	0,929	1098
	%	26,26	11,40	5,32	27,24	29,72	100	
F0	cm ³ /g	0,308	0,230	0,233	0,5239	0,033	0,927	859
	%	33,19	24,80	25,19	13,37	3,52	100	
R0	cm ³ /g	0,250	0,240	0,309	0,3197	0,017	1,134	890
	%	22,00	21,12	27,25	28,17	1,45	100	

Tabela 3. Ilość powierzchniowych grup funkcyjnych na wyjściowych węglach aktywnych oznaczona metodą Boehma

Table 3. The number of surface functional groups in initial activated carbons determined by means of the Boehm method

Węgiel aktywny	Grupy funkcyjne, mmol/g					
	Karboksy-Lowe	laktono-we	fenolo-we	karbonylo-we	Σ zasa-dowe	Σ kwa-sowe
W	0,182	0,209	0,110	0,085	0,467	0,501
F	0,138	0,048	0,326	0,060	0,544	0,512
R	0,163	0,12	0,309	0,021	0,434	0,592

Tabela 4. Fizyczne i chemiczne właściwości pylistego węgla aktywnego P (PN-83/C-97555)

Table 4. Physical and chemical properties of powdery activated carbons P (PN-83/C-97555)

Wskaźnik	Wartość
Powierzchnia właściwa, m ² /g	900–1100
Masa nasypowa, g/dm ³	280–360
Liczba metylenowa, cm ³	30–34
pH wyciągu wodnego	10–11,5
Zawartość popiołu, %	5–8
Adsorpcja jodu, mg/g	900–1100
Liczba melasowa, mg	240–400
Typowe uziarnienie:	
> 100 mikronów, %	7
> 88 mikronów, %	15
> 60 mikronów, %	25

2.2. Modyfikacja węgla aktywnego

W badaniach stosowano także węgiel aktywny R modyfikowany przy udziale fali ultradźwiękowej (tabela 5). Węgiel aktywny w ilości 100 g zalewano wodą do objętości 600 cm³ i umieszczano w dezintegratorze Hielsher UP 400S z sonotrodą typu H22L o powierzchni 3,8 cm³. Parametry techniczne generatora ultradźwiękowego wynosiły: moc użyteczna (aktywna) 400 W (300 w ośrodku wodnym), częstotliwość robocza 24 kHz, maksymalna gęstość mocy akustycznej 85 W/cm². Sonifika-

cję próbek prowadzono w różnych czasach przy dwóch amplitudach 30 i 60 μm . Węgle R1, R2, R3 – modyfikowane były falami o amplitudzie 30 μm (gęstość mocy akustycznej 42,5 W/cm^2) w czasie 5, 10 i 15 minut, a R4, R5, R6, R7 – falami o amplitudzie 60 μm (gęstość mocy akustycznej 85,0 W/cm^2) w czasie 5, 10, 15 i 20 minut.

Tabela 5. Charakterystyka węgla aktywnego R modyfikowanego falami ultradźwiękowymi (PN-83/C-97555)

Table 5. Physical and chemical properties of activated carbon modified with ultrasounds (PN-83/C-97555)

Wskaźnik	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
Masa nasypowa, g/dm^3	405	409	409	407	415	417	428
Liczba jodowa LJ, mg/g	750	770	790	840	820	810	800
Liczba metylenowa LM, cm^3/g	35	34	33	40	37	35	33
Zawartość popiołu, %	5,5	6,0	6,5	5,0	5,5	5,5	6,5
Ubytek masy, g	13,2	18,3	19,0	19,4	20,3	20,3	20,7

2.3. Pomiary adsorpcyjne

Adsorpcja na węglach R, F i W

Adsorpcję jonów kadmu prowadzono w warunkach statycznych z roztworów o stężeniu: 2,24; 4,48; 6,72; 8,96; i 11,2 mg/dm^3 . Przedstawione wyniki badań są średnią z trzech pomiarów. Sorpcję prowadzono z roztworu o objętości 0,25 dm^3 , do którego dodawano 1 g węgla aktywnego. Przez pierwsze 2 godziny wstrząsano węgiel z roztworem kadmu, a następnie odstawiano na 22 h, po czym mierzono stężenie końcowe. Badania sorpcji prowadzono przy $\text{pH}=6$. Roztwory kadmu wykonano z $3\text{CdSO}_4 \times 8\text{H}_2\text{O}$. Proces prowadzono z roztworów o pH naturalnym dla danej soli ($\text{pH}=5,6-5,9$).

Badania wpływu temperatury na efektywność adsorpcji prowadzono z użyciem łaźni wodnej z mechanicznym wytrząsaniem umieszczonej w zimie w pomieszczeniu nieogrzewanym. Pomiary prowadzono w temperaturze 10, 20 i $30 \pm 2^\circ\text{C}$. Temperatura zewnętrzna pozwoliła na uzyskanie temperatury 10°C .

Prowadzono pomiary adsorpcji na wyjściowym i modyfikowanych węglach aktywnych R. Wpływ pola ultradźwiękowego analizowano

również w przypadku gdy nadźwiękawiano roztwór z węglem aktywnym przez 5 minut przed procesem adsorpcji właściwej opisanej powyżej. Sonifikację prowadzono falami o różnej amplitudzie, a pomiary takie oznaczono zgodnie z następującym kodem: (R+r)UD1 – (R+r) oznacza, że nadźwiękawiany był roztwór z węglem aktywnym, UD1 oznacza użycie fal o różnej amplitudzie (UD1 – amplituda 12 μm , UD2 – 24 μm , UD3 – 36 μm , UD2 – 48 μm , UD2 – 60 μm).

Adsorpcja na węglach P

Adsorpcję na węglach pylistych prowadzono z roztworów o stężeniu kadmu: 2,24; 4,48; 6,72; 8,96; i 11,2 mg/dm^3 . Przedstawione wyniki badań są średnią z trzech pomiarów. Próbkę węgla o masie 0,2 g wsypywano do 0,250 dm^3 roztworu i całość mieszano przez 5 min. z intensywnością 190 obr/min. Roztwór pozostawiano na 15 minut, a następnie filtrowano przez twardy sączek. Takie warunki, zgodnie z wcześniejszymi badaniami wystarczyły do otrzymania równowagi adsorpcji. Adsorpcję prowadzono również z sonifikowanych mieszanin. W tym przypadku roztwór z węglem aktywnym nadźwiękawiano przez 5 min falami o różnej amplitudzie. W tym przypadku nie stosowano mieszania mechanicznego. Po tym czasie odstawiano mieszaninę węgla z roztworem na 15 min i po przesączeniu oznaczano w roztworze pozostałą ilość kadmu.

Pomiary stężeń kadmu wykonano na atomowym spektrometrze emisyjnym z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP) (PN-EN ISO 11885).

2.4. Modele opisu sorpcji w warunkach statycznych

Do opisu wyników badań w warunkach statycznych wykorzystano równania izoterm Freundlicha (1) i Langmuira (2):

$$Q = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

$$Q = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

gdzie:

Q – pojemność adsorpcyjna

K_F i n – stałe równania Freundlicha

C_e – stężenie równowagowe

Q_m i K_L – stałe równania Langmuira.

Z postaci liniowych izoterm Freundlicha (3) i Langmuira (4) oblicza się stałe tych równań.

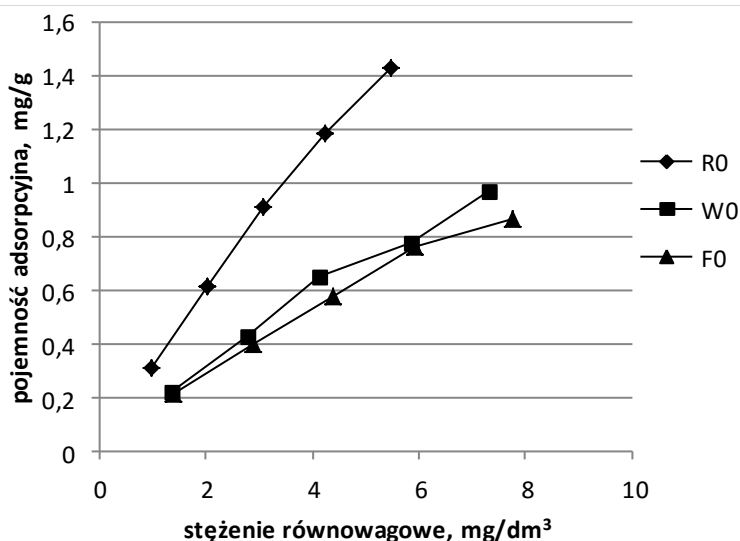
$$\log Q = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (3)$$

$$\frac{1}{Q} = \left(\frac{1}{K_L \cdot Q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (4)$$

3. Wyniki badań i ich omówienie

W pierwszym etapie badań oceniono na podstawie adsorpcji kadmu trzy węgle aktywne: R, W i F, które stosowane są w stacjach uzdatniania wody (rys.1). Uzyskane wyniki badań izoterm zostały opisane równaniami Freundlich i Langmuira (tabela 6). Wyznaczone równania dobrze korelują z uzyskanymi wynikami badań o czym świadczą bardzo wysokie wartości współczynnika R^2 . Wyraźnie najlepsze rezultaty adsorpcji kationu Cd(II) otrzymano dla węgla R0. Węgiel ten charakteryzuje się wyraźnie większą ilością ugrupowań kwasowych, a mniejszą ugrupowań zasadowych. Jest to sorbent posiadający najwięcej mezoporów spośród analizowanych węgla aktywnych. Ma jednak znacząco mniejszą powierzchnię właściwą niż węgiel W0 i charakteryzuje się mniejszymi możliwościami adsorpcji jodu. Węgle W0 i F0 sorbujące podobne ilości jonów kadmu, różnią się znacząco powierzchnią właściwą i strukturą porowatą, posiadają jednak porównywalne ilości tlenków kwasowych. Węgiel F0 adsorbujący najmniejsze ilości analizowanego kationu posiada na swej powierzchni najwięcej ugrupowań zasadowych. Leyva-Ramos i in. [15] stwierdzili również decydującą rolę grup funkcyjnych podczas adsorpcji kadmu.

Można stwierdzić, że przy niskich pH (poniżej 7,5 gdzie nie następuje zafałszowanie wyników adsorpcji procesem wytrącania kadmu w postaci wodorotlenku) za adsorpcję odpowiada przede wszystkim wymiana jonowa i elektrostatyczne przyciąganie [5, 20]. Mogą również podczas adsorpcji zachodzić takie procesy jak kompleksowanie lub powstawanie wiązań koordynacyjnych.



Rys. 1. Izotermi adsorpcji Cd(II) na węglach aktywnych R0, W0 i F0

Fig.1. Adsorption isotherms for Cd(II) on activated carbons R0, W0 and F0

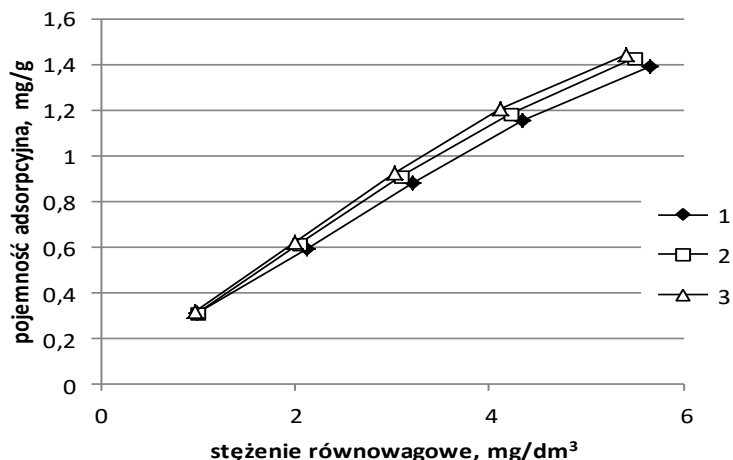
Tabela 6. Współczynniki równań izoterm Freundlicha i Langmuira sorpcji jonów Cd(II) na węglach aktywnych R0, W0 i F0

Table 6. Coefficients of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of Cd(II) ions on carbons R0, W0 and F0

Węgiel	Stałe izotermi Freundlicha			Stałe izotermi Langmuira		
	1/n	K_F mg/g	R^2	Q_m mg/g	K_L dm ³ /mg	R^2
R0	0,895	0,322	0,998	7,315	0,045	0,999
W0	0,858	0,179	0,993	3,873	0,046	0,998
F0	0,831	0,166	0,995	2,783	0,061	0,996

W następnym etapie badań przeanalizowano wpływ temperatury na efekty adsorpcji kadmu. W doniesieniach literaturowych nie ma jednoznacznej oceny wpływu temperatury na adsorpcję kadmu. Badania Rakhshae i in. świadczą o endotermiczności procesu, a Ferro-Garcia o egzotermiczności [1, 19]. Podjęto takie pomiary, ponieważ nadzwyczajanie roztworów prowadzi również do ich ogrzania. Ocena wpływu temperatury na adsorpcję kadmu będzie jednym z elementów koniecznych do wytłumaczenia zjawisk zachodzących podczas sono-sorpcji.

Otrzymane izotermę adsorpcji nie różnią się znacząco (rys. 2). Obserwowany nieznaczny, pozytywny wpływ wzrostu temperatury świadczy o endotermiczności procesu. Taki niewielki wpływ temperatury na adsorpcję kadmu obserwowali również Leyva-Ramos i in. [15].

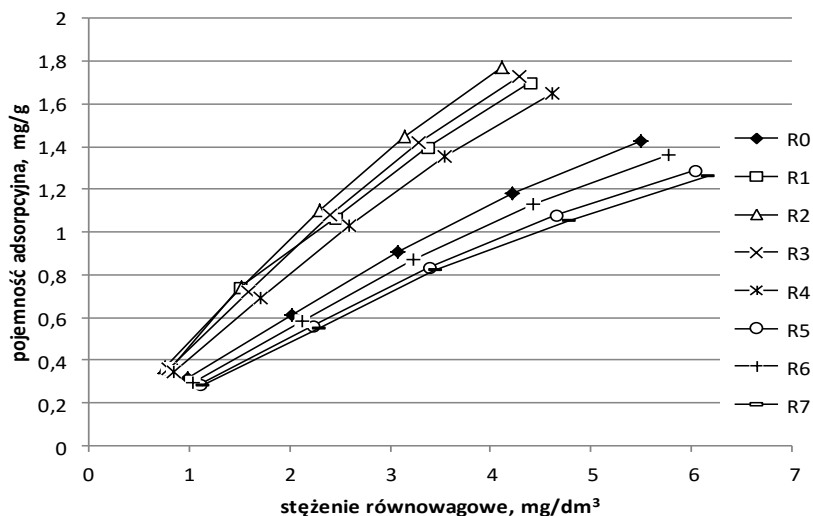


Rys. 2. Wpływ temperatury na izotermę adsorpcji Cd(II) na węglu aktywnym R0; 1 – 10°C, 2 – 20°C, 3 – 30°C

Fig. 2. Effect of temperature on the Cd(II) adsorption isotherm on activated carbon R0; 1 – 10°C, 2 – 20°C, 3 – 30°C

W następnym etapie badań oceniano modyfikację granulowanego węgla aktywnego z udziałem fal ultradźwiękowych na podstawie sorpcji kationu kadmu. Przystępując do badań założono, że kawitacja występująca podczas sonifikacji roztworu z węglem aktywnym może prowadzić do powstawania wysoko reaktywnych rodników hydroksylowych. Rodniki te mające zdolność do nieselektywnego utleniania materii organicznej mogą zmieniać budowę chemiczną powierzchni węgli aktywnych [17]. Spośród grupy modyfikowanych w różnych warunkach węgli aktywnych otrzymano cztery, na których adsorpcja kadmu była zdecydowanie wyższa niż węgla wyjściowym R0 (rys. 3, tabela 7). Były to węgle modyfikowane polem ultradźwiękowym o mniejszej amplitudzie (30 μm) dla wszystkich czasów modyfikacji (5, 10 i 15 min) oraz węgiel modyfikowany z udziałem fal ultradźwiękowych o amplitudzie 60 μm , ale tylko w czasie 5 minut. Najwyższe rezultaty adsorpcji Cd(II) otrzymano dla

węgłu modyfikowanym ultradźwiękami o amplitudzie 30 μm w czasie 10 minut (R2). Skuteczność adsorpcji dla najwyższego analizowanego stężenia na węglu wyjściowym wynosiła 50%, a na R2 – 63%.



Rys. 3. Izotermi adsorpcji Cd(II) na modyfikowanych węglach aktywnych
Fig. 3. Adsorption isotherms for Cd(II) on modified activated carbon R0

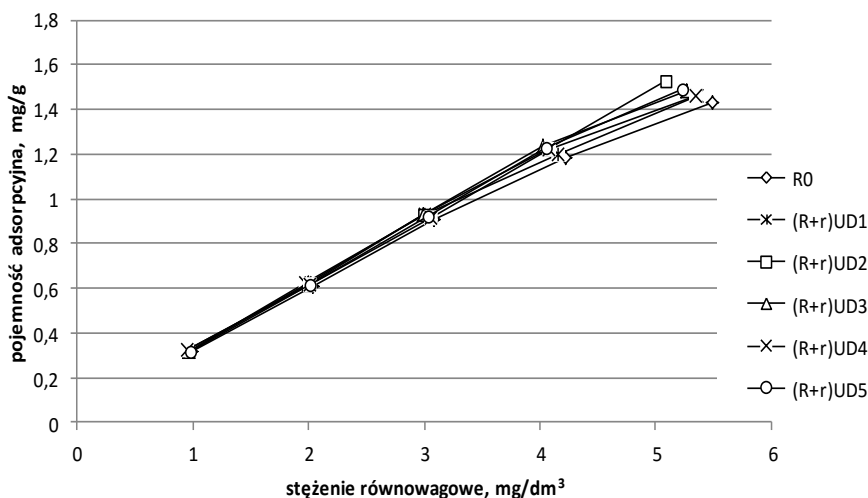
Tabela 7. Współczynniki równań izoterm Freundlicha i Langmuira sorpcji jonów Cd(II) na węglach aktywnych modyfikowanych R0

Table 7. Coefficients of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of Cd(II) ions on modified carbons R0

Węgiel	Stałe izoterm Freundlicha			Stałe izoterm Langmuira		
	1/n	K_F mg/g	R^2	Q_m mg/g	K_L dm^3/mg	R^2
R0	0,895	0,322	0,998	7,315	0,045	0,999
R1	0,910	0,462	0,989	26,042	0,018	0,991
R2	0,936	0,489	0,997	19,305	0,025	0,989
R3	0,933	0,462	0,988	17,699	0,026	0,999
R4	0,931	0,412	0,989	16,807	0,025	0,995
R5	0,899	0,267	0,997	7,868	0,034	0,986
R6	0,899	0,293	0,997	7,776	0,038	0,998
R7	0,899	0,257	0,986	7,911	0,032	0,997

Działanie ultradźwięków o wyższej amplitudzie drgań w czasie 10, 15 i 20 minut powoduje takie zmiany w węglach aktywnych, których efektem jest obniżona adsorpcja jonów kadmu. W tym przypadku działanie zbyt wysokiej energii fal ultradźwiękowych powoduje prawdopodobnie destrukcyjne zmiany w ugrupowaniach tlenowych na powierzchni węgla aktywnego. Obserwowane było również pewne niszczenie ziaren węgla aktywnego (pył w roztworze) szczególnie przy wyższym natężeniu gęstość mocy akustycznej ($85,0 \text{ W/cm}^2$).

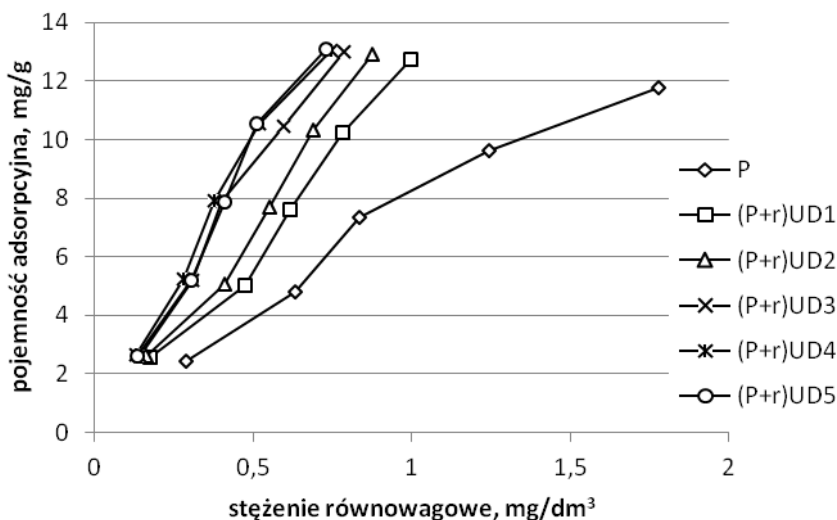
Następnie nadźwiękawiano roztwory kadmu i do tak przygotowanych roztworów dodawano węgiel aktywny i przeprowadzano sorpcję w sposób konwencjonalny. Wyniki adsorpcji kadmu z roztworów wyjściowych i sonifikowanych nie różniły się. W następnej kolejności przebadano również wpływ sonifikacji mieszaniny roztworu kadmu z węglem aktywnym R0 na skuteczność adsorpcji jonów Cd(II) (rys. 4). Mieszaninę nadźwiękawiano przez 5 minut falami o różnej amplitudzie, a następnie poddawano konwencjonalnej adsorpcji. Również w przypadku tak prowadzonej sono-sorpcji nie otrzymano znaczących zmian w otrzymanych efektach.



Rys. 4. Wpływ sonifikacji na adsorpcję kadmu na węglu aktywnym R0

Fig. 4. Effect of sonification on the adsorption of cadmium on the activated carbon R0

Przeprowadzono również badania wpływu ultradźwięków na adsorpcję kadmu na pylistym węglu aktywnym. W tym przypadku przeanalizowano sono-sorpcję z udziałem ultradźwięków o różnej amplitudzie (rys. 5, tabela 8). W próbkach nadźwiękawianych wyeliminowano mieszanie mechaniczne, ponieważ w trakcie sonifikacji następuje intensywne mieszanie roztworu z węglem. Ten sposób pozwolił na uzyskanie znacznie lepszych efektów adsorpcji kadmu. Im wyższa amplituda fal ultradźwiękowych (większa moc) tym wyższa adsorpcja. Otrzymane rezultaty mogą być efektem zmian w chemicznym charakterze powierzchni węgla aktywnego, podwyższeniem temperatury (maksymalnie do 28°C) oraz zmianami w wielkości ziaren. W próbkach nadźwiękawianych obserwowano znacznie dłużej utrzymującą się zawiesinę węgla aktywnego w roztworze. Zwolniona sedymentacja świadczy o rozbiciu ziaren na mniejsze pyłki. Może to prowadzić do odkrycia nieaktywnych porów i udostępnienia miejsc aktywnych. Podwyższenie temperatury również może poprawić efekty sorpcji. Otrzymane rezultaty, znacznie lepsze gdy prowadzono sono-sorpcję, są prawdopodobnie wypadkową wielu występujących zjawisk.



Rys. 5. Wpływ sonifikacji na adsorpcję kadmu na węglu aktywnym P

Fig. 5. Effect of sonification on the adsorption of cadmium on the activated carbon P

Tabela 8. Wpływ sonifikacji na współczynniki równań izoterm Freundlicha i Langmuira

Table 8. Effect of sonification on the coefficients of Freundlich and Langmuir isotherms

Węgiel	Stałe izoterm Freundlicha			Stałe izoterm Langmuira		
	1/n	K_F mg/g	R^2	Q_m mg/g	K_L dm ³ /mg	R^2
P	0,899	7,619	0,983	75,758	0,114	0,994
(P+r)UD1	0,937	12,056	0,974	37,594	0,405	0,973
(P+r)UD2	0,968	13,979	0,979	53,191	0,307	0,982
(P+r)UD3	0,955	17,018	0,990	153,846	0,122	0,995
(P+r)UD4	0,947	18,463	0,989	156,25	0,132	0,996
(P+r)UD5	0,988	18,599	0,987	163,934	0,120	0,992

4. Podsumowanie

Ultradźwięki mogą być czynnikiem fizycznym powodującym modyfikację klasycznego procesu adsorpcji kadmu. Prawdopodobnie wysoko reaktywne rodniki hydroksylowe powstające podczas kawitacji odpowiadają za zmiany zachodzące w chemicznej budowie powierzchni węgla aktywnego. Mają one zdolność utleniania materii organicznej. Dzięki temu węgle modyfikowane z udziałem ultradźwięków mogą adsorbować większe ilości kationów kadmu niż węgiel wyjściowy. Wysoka energia dostarczona do układu podczas sonifikacji może również nieco wpływać na strukturę porowatą węgla aktywnych. Ta energia może mieć również działanie destrukcyjne. Korzystna okazała się modyfikacja węgla ultradźwiękami o mniejszej analizowanej amplitudzie (30 μm) w całym zakresie badanych czasów, oraz z wyższą amplitudą, ale tylko w najkrótszym czasie (5 min.).

Nadźwiękawianie roztworu przed adsorpcją lub mieszaniny roztworu z węglem aktywnym granulowanym nie zmieniło w sposób znaczący rezultatów adsorpcji kadmu. Poprawę efektów adsorpcji otrzymano podczas adsorpcji jonów Cd na pylistym węglu aktywnym. Może być to rezultatem zmian w budowie chemicznej węgla, podwyższeniem temperatury procesu lub rozbiciem ziaren węgla aktywnego.

*Praca została przygotowana ze środków
BG-401-402/11 i BS/PB- 401-301/12*

Literatura

1. **Bansal R.C., Goyal M.:** *Adsorpcja na węglu aktywnym*. WNT Warszawa, 2009.
2. **Boehm H.P.:** *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*. Carbon, 40, 145–149 (2002).
3. **Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oleś A.:** *Wpływ właściwości węgla aktywnych na szybkość usuwania wybranych barwników z roztworów w obecności nadtlenu wodoru*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1023–1042 (2011).
4. **Dąbek L., Piechota A., Siejka J.:** *Assessment of sorptive capacities of chemically regenerated*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 14, 10, 1037–1050 (2007).
5. **El-Hendawy A.A.:** *The role of surface chemistry and solution pH on the removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions via effective adsorbents from low-cost biomass*. J. Hazard. Mater., 167, 260–267 (2009).
6. **Genc-Fuhrman H., Mikkelsen P.S., Ledin A.:** *Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents*. Wat. Resch., 41, 591–602 (2007).
7. **Giraldo-Gutierrez L., Moreno-Pirajan J.C.:** *Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 81, 278–284 (2008).
8. **Jing G., Zhou Z., Song L., Dong M.:** *Ultrasound enhanced adsorption and desorption of chromium (VI) on activated carbon and polymeric resin*. Desalination, 279, 423–427 (2011).
9. **Junior O.K., Gurgel L.V.A., de Melo J.C.P., Botaro V.R., Melo T.M.S., de Freitas Gil R.P., Gill L.F.:** *Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse*. Bioresour. Technol., 98, 1291–1297 (2006).
10. **Kadirvelu K., Namasivayam C.:** *Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution*, Adv. Environ.Res., 7, 471–478 (2003).
11. **Korkut O., Sayan E., Lacin O., Bayrak B.:** *Investigation of adsorption and ultrasound assisted desorption of lead (II) and copper (II) on local bentonite: A modeling study*. Desalination, 259, 243–248 (2010).
12. **Kusiak M., Stepniak L.:** *Metody sonochemiczne usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody*. Proceedings of ECOpole, 4/2, 439–445 (2010).
13. **Lach J., Ociepa E., Stepniak L.:** *Sorpcja metali ciężkich na utlenionych węglach*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 9/2, 161–171 (2006).
14. **Lach J., Wolny L., Wolski P.:** *The usage of activated carbons on the adsorption of copper, lead, cadmium, nickel and chromium from water solution*. International Congress of Chemical and Process Engineering, Praha, 178–188 (2008) (full texts of CD-ROM).

15. **Leyva-Ramos R., Bernal-Jacome L.A., Acosta-Rodriguez I.:** *Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob.* Sep. Purif. Technol., 45, 41–49 (2005).
16. **Montanher S.F., Oliveira E.A., Rollemberg M.C.:** *Removal of metal ions from aqueous solutions onto rice bran.* J. Hazard. Mater., B117, 207–214 (2005).
17. **Naddeo V., Belgiorno V., Napoli R.M.A.:** *Behaviour of natural organic mater during ultrasonic irradiation.* Desalination 210, 157–158 (2007).
18. **Nadeem M., Shabbir M., Abdullah M.A., Shah S.S., McKay G.:** *Sorption of cadmium from aqueous solution by surfactant-modified carbon adsorbents.* Chem. Engineering J., 148, 365–370 (2009).
19. **Rakhshae R., Khosravi M., Ganji M.T.:** *Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living Azolla filiculoides.* J. Hazard. Mater., B134, 120–129 (2006).
20. **Tan G., Xiao D.:** *Adsorption of cadmium ion from aquas solution by ground wheat stems.* J. Hazard. Mater., 164, 1359–1363 (2009).
21. **Walczyk M., Świątkowski A., Pakuła M., Biniak S.:** *Electrochemical studies of the interaction between a modified activated carbon surface and heavy metal ions.* J. Appl. Electrochem., 35, 123–130 (2005).
22. **Wolski P., Wolny L.:** *Wpływ dezintegracji I fermentacji na podatność osadów ściekowych do odwadniania.* Rocznik Ochrony Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1697–1706 (2011).
23. **Wolski P., Zawieja I.:** *Effect of ultrasound field on dewatering of sewage sludge.* Archives of Environmental Protection, 38, 2, 25–31 (2012).
24. **Wilson K., Yang, H., Seo, C.W., Marshall W.E.:** *Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells.* Bioresour. Technol., 97, 2266–2270 (2006).

The Effect of Ultrasonic Field on the Adsorption of Cadmium Ions

Abstract

Adsorption on activated carbon is one of the methods applied for removal of heavy metals from water and wastewater contaminated with these elements. Ion exchange is a predominating mechanism in the process of sorption of ions. In case of sorption of heavy metals cations various surface aggregates are formed. Other processes, such as reduction and oxidation, and precipitation in the pores of insoluble compounds (e.g. hydroxides, carbonates) also occur. The processes behind the

formation of aggregates with various degrees of resistance have a particular effect on the selectivity of ion exchange on activated carbons. The chemical composition of activated carbon surface – in particular, the presence of oxygen groups capable of ion exchange – shows the most significant effect during adsorption of heavy metals ions. Typically, the surface of the activated carbons produced with the steam-gaseous method has functional groups both of acidic and alkaline character that are capable of exchanging cations as well as anions. Carbon materials with no functional groups can also sorb protons. This is possible due to the fact that dislocated electrons π in the solutions act as Lewis base. There are a number of methods currently being investigated that would allow for improving the efficiency of adsorption of heavy metals. In the presented work the effect of ultrasonic field on the adsorption of cadmium from the model solutions was analyzed. Various configurations of ultrasonic field applied in the process of adsorption were investigated. Ultrasounds were generated in the UP 400S disintegrator. In the first phase the activated carbon in the form of granules was modified with the ultrasonic field of acoustic power density of 42,5 W/cm² or 85,0 W/cm², at the amplitude of 30 and 60 μ m, and at the exposure time of 5, 10, 15 and 20 min. Modified activated carbons were used for sorption of cadmium ions from the solutions at the initial concentrations ranging from 2,24 do 11,2 mg/dm³. The adsorption of cadmium on the activated carbon modified with ultrasounds (at the amplitude of 30 μ m and 60 μ m) and at the shortest exposure time (i.e. 5 min.) was higher than on the initial activated carbon. The most favorable results were obtained for the activated carbon modified with ultrasonic field with the acoustic power density of 42,5 W/cm³ and the exposure time of 10 min. The efficiency of cadmium adsorption for the highest concentration increased from 50% (the initial activated carbon) to 63%. Also, the work included the analysis of the effect of ultrasonic field on the cadmium solution with the activated carbon in the form of granules in the first phase of static adsorption. In this case, no significant differences in the adsorption capacities were observed. Also, the effect of ultrasounds on the solution used for the adsorption of cadmium did not have an impact on the efficiency of adsorption. In the final phase of the investigations the effect of sonification on the adsorption of cadmium on the powdery activated carbon was analyzed. The control sample was mechanically mixed for 5 min, and the remaining samples were subjected to the ultrasonic field at various amplitudes but with the same exposure time. The efficiency of adsorption combined with ultrasounds was significantly higher. The final concentrations during the adsorption without ultrasounds were in the range of 0,291 to 1,778 mg/dm³ whereas for the adsorption combined with ultrasounds these concentrations ranged from 0,13 to 0,748 mg/dm³.