

ДИНАМІКА АДСОРБЦІЙНОГО РОЗДІЛЕННЯ СУМІШІ ІОНІВ Cu^{2+} ТА Cr^{3+} В АПАРАТІ КОЛОННОГО ТИПУ

© Гумницький Я. М., Сабадаш В. В., Милянник О. В., 2018

Експериментально досліджено адсорбційну ємність цеоліту щодо іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} в апараті колонного типу. Порівняно теоретичні розрахунки та результати експериментальних досліджень процесу сумісної адсорбції іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} цеолітом у динамічних умовах. Встановлено час захисної дії та час проскоку для різної висоти сорбенту. Наведено експериментальні дані динаміки адсорбції іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} цеолітом в апараті колонного типу. Розроблено принципову технологічну схему для розділення суміші катіонів важких металів для неперервного очищення стічних вод.

Ключові слова: хроматографія, динаміка адсорбції, технологічна схема, важкі метали.

J. M. Gumnitsky, V. V. Sabadash, O. V. Mylyanyk

DYNAMIC OF ADSORPTION SEPERATION OF Cu^{2+} AND Cr^{3+} CHROMIUM (III) IONS IN THE FIXED-BED COLUMN

© Gumnitsky J. M., Sabadash V. V., Mylyanyk O. V., 2018

The adsorption capacity of zeolite for Cu^{2+} and Cr^{3+} ions in the fixed-bed column has been experimentally investigated. The comparison of theoretical calculations and the results of experimental studies of the process of simultaneous adsorption of copper and chromium ions on zeolite in dynamic conditions were presented. The exhaustion time and breakthrough time at different bed depth have been set. Experimental data of adsorption dynamics of Cu^{2+} and Cr^{3+} on zeolite in the fixed-bed column were presented. The principal technological scheme for separating a mixture of heavy metal cations for continuous sewage treatment is developed.

Key words: chromatography, adsorption dynamics, technological scheme, heavy metals.

Постановка проблеми та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями. Важкі метали створюють потенційну небезпеку для водних екосистем, тому необхідно розробляти нові технології очищення промислових стоків. Низька ефективність роботи очисних споруд щодо важких металів пов'язана з тим, що на виробництвах переважно застосовують механічні та біологічні методи, які є малоефективними щодо такого типу забруднень [1, 2]. Додаткові витрати створює необхідність стабілізації утворених осадів, які містять важкі метали. Потребу у розробленні нових технологій очищення стічних вод обґрунтовується постійною зміною хімічного складу, реологічних властивостей та фазово-дисперсного стану стічних вод, що містять важкі метали. Для очищення промислових стоків широко застосовують адсорбційні технології [1, 3]. Абсорбційні методи вилучення важких металів зі стічних вод реалізують у статичних та динамічних умовах. Вивчаючи динаміку адсорбції, встановлюють закономірності розподілу адсорбата у рухомій фазі та адсорбенті відповідно до просторово-часових характеристик професу. Встановленням закономірностей адсорбційних процесів визначають час "проскоку" за період захисної дії сорбента. Ці показники необхідні для належної роботи природоохоронного обладнання та ефективного очищення промислових стічних вод [4,5]. У літературних джерелах

наведено результати досліджень різних авторів щодо вивчення процесу адсорбції важких металів у апаратах колонного типу з однокомпонентних водних розчинів. Як правило, стічні води є багатокомпонентними. Ми досліджували процес адсорбції важких металів у апараті колонного типу з дво- та трикомпонентних модельних водних розчинів, що містили катіони купруму(II) і хрому(III). Встановлено, що природні цеоліти мають різну спорідненість до кожного з компонентів досліджуваного розчину.

Запропонована технологія адсорбційного вилучення важких металів зі стічних вод є енергоощадною, дає змогу зменшити антропогенне навантаження на водні об'єкти та може реалізуватися в умовах неоднорідності хімічного складу промислових стічних вод.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У попередніх публікаціях наведено результати експериментальних досліджень адсорбційних властивостей клиноптилоліту Сокирницького родовища щодо катіонів Cu(II) та Cr (III) [5,6]. Теоретично обґрунтовано механізм адсорбційного вилучення купруму та хрому з розчину, що моделює реальні стічні води з гальванічних дільниць. Результати досліджень показали, що селективність цеоліту щодо певних іонів металів залежить від радіуса елемента та розчинності його гідроксидів. Побудовано логарифмічну діаграму складу двокомпонентної системи залежно від рН та розраховано умови осадження гідроксидів відповідних металів. Попередньо теоретично обґрунтовано механізми адсорбційного вилучення іонів купруму та хрому з водного розчину. Встановлено, що на селективність вилучення іонів металів суттєво впливає радіус атома елемента та добуток розчинності його гідроксидів. Розраховано умови осадження гідроксидів відповідних металів та наведено розрахункову логарифмічну діаграму складу двокомпонентної системи залежно від кислотності розчину.

Мета роботи. Дослідити динаміку адсорбції суміші іонів купруму та хрому природним цеолітом та запропонувати спосіб їх вилучення зі стічних вод.

Методика визначення. Експериментальні дослідження проводили в апараті колонного типу з висотою шару сорбенту 2, 5 та 7 см. Концентрація кожного з іонів у вихідному розчині становила $2 \cdot 10^{-3}$ кг/дм³. Визначали концентрацію іонів Cu²⁺ та Cr³⁺ атомно-адсорбційним методом за стандартними методиками [7, 8].

Експериментальні дослідження. Процес адсорбції іонів Cu²⁺ та Cr³⁺ природним цеолітом у динамічних умовах досліджували в апараті колонного типу. Розчин суміші іонів Cu²⁺ та Cr³⁺ подавали зверху колонки, заповненої шаром адсорбенту заданої висоти. Профільтрований розчин надходив у приймач очищеної води. Під час аналізу визначали об'ємну витрату фільтрату та концентрацію іонів купруму та хрому. Експериментальні дані наведено в таблиці: a* – сорбційна ємність цеоліту щодо конуретного іона; τ_n – час проскоку, с; $\tau_{з.д}$ – час захисної дії сорбента.

**Константи процесу адсорбції Cu (II) та Cr(III)
на цеоліті (C₀ = 2,030 г / л, витрата = 4 мл / хв)**

Висота шару сорбента (см)	a* Cu (мг/г)	τ_n Cu(хв)	$\tau_{з.д}$ Cu(хв)	a* Cr (г/г)	τ_n Cr(хв)	$\tau_{з.д}$ Cr(хв)
2	8.93E+01	20	80	2.55E+01	2	30
5	9.91E+01	43	120	7.47E+01	15	55
7	9.49E+01	62	145	8.56E+01	30	80

Розраховували теоретичні вихідні криві за залежностями, які використовуються для опису процесів у нерухомому зернистому шарі [5]:

$$f(t) = 1 - e^{-aFo}$$

$$\frac{x''}{x'} = 2; \quad f_2 = 1 - e^{-aFo}(1 + aFo) \quad (4)$$

$$\frac{x'''}{x'} = n; \quad f_n = 1 - e^{-aFo} \left(1 + aFo + \dots + \frac{aFo^{n-1}}{(n-1)!} \right)$$

Експериментальні та теоретичні вихідні криві динаміки адсорбції Cu^{2+} та Cr^{3+} для різних висот шару цеоліту наведено на рис. 1. Коефіцієнт кореляції теоретичних та експериментальних даних становив 0,97 ... 0,5 (для $\tau > \tau_{з.д.}$).

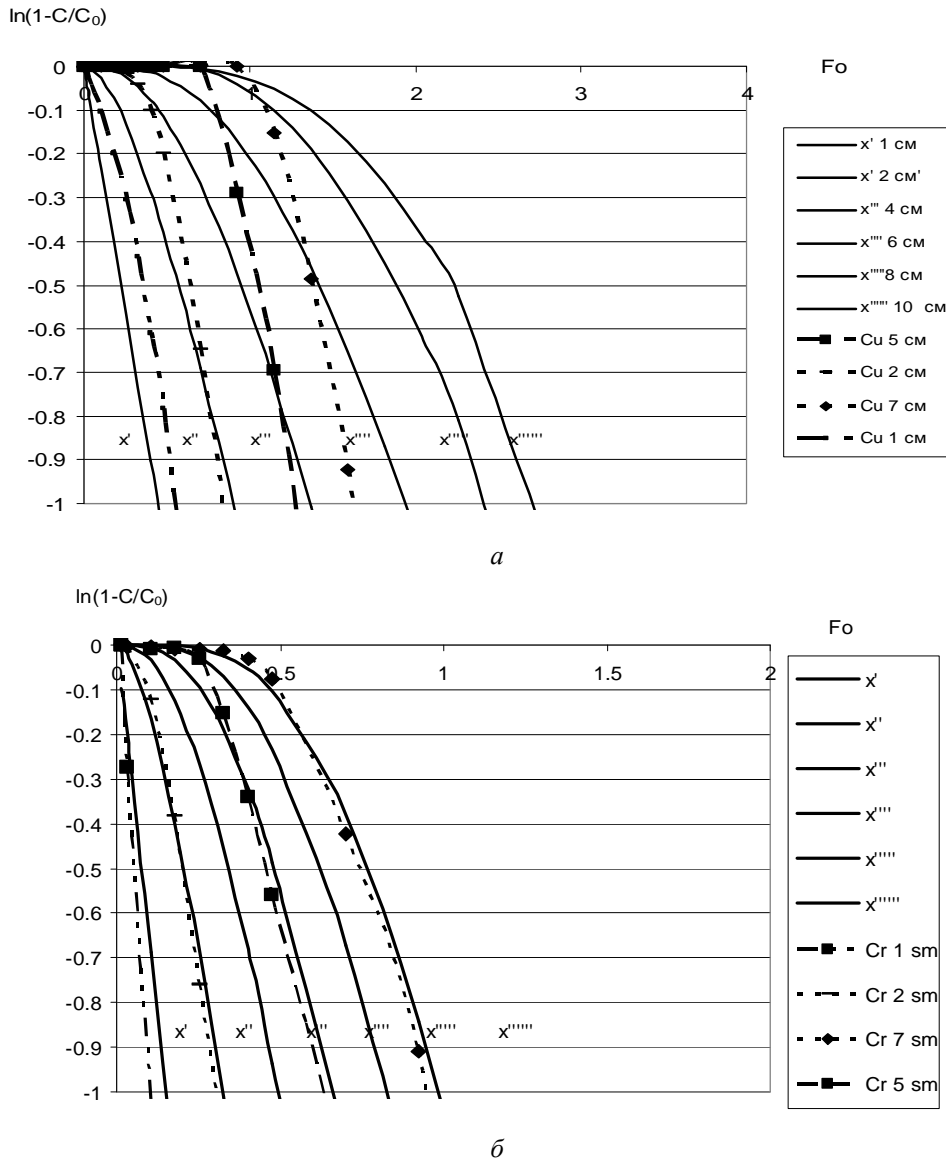


Рис. 1. Порівняння теоретичних вихідних кривих адсорбції з експериментальними результатами в логарифмічних координатах для: а – Cu^{2+} ; б – Cr^{3+} , де * – 1 см; x – 2 см; ♦ – 5 см; ▲ – 7 см

Аналізуючи експериментальні дані, бачимо, що в початкові моменти часу експериментальні та теоретичні криві збігаються, проте внаслідок значної пористості зернистого шару (0,3) розчин швидко фільтрується через шар сорбента, і період захисної дії сорбента майже дорівнює часу проскоку. Цей процес описується моделлю ідеального витіснення. Схематично розподіл концентрацій в часі за висотою колонки зображено на рис. 2.

З таблиці видно, що на виході із колонки іони купруму і хрому з'являються не одночасно. Іони купруму з'являються у фільтраті із запізненням після появи на виході з шару сорбента іонів хрому(III). Встановлено, що для шару цеоліту з діаметром зерен 2–3 мм і висотою 5 см проскок хрому спостерігається через 20 хв, а проскок купруму – лише через 50 хв. Ці дані підтверджують попередні результати щодо статички одночасного поглинання двох іонів. Присутність іонів купруму у розчині блокує поглинання катіонів Cr^{3+} . Це явище спостерігається і під час сумісного поглинання іонів важких металів у шарі природного цеоліту. Спочатку відбувається поглинання купруму, який витісняє хром з шару сорбента, і хром першим з'являється на виході з колонки.

На рис. 2 зображено розподіл концентрацій іонів купруму і хрому у шарі сорбента за відповідних граничних умов (суцільні лінії представляють купрум, пунктирні – хром).

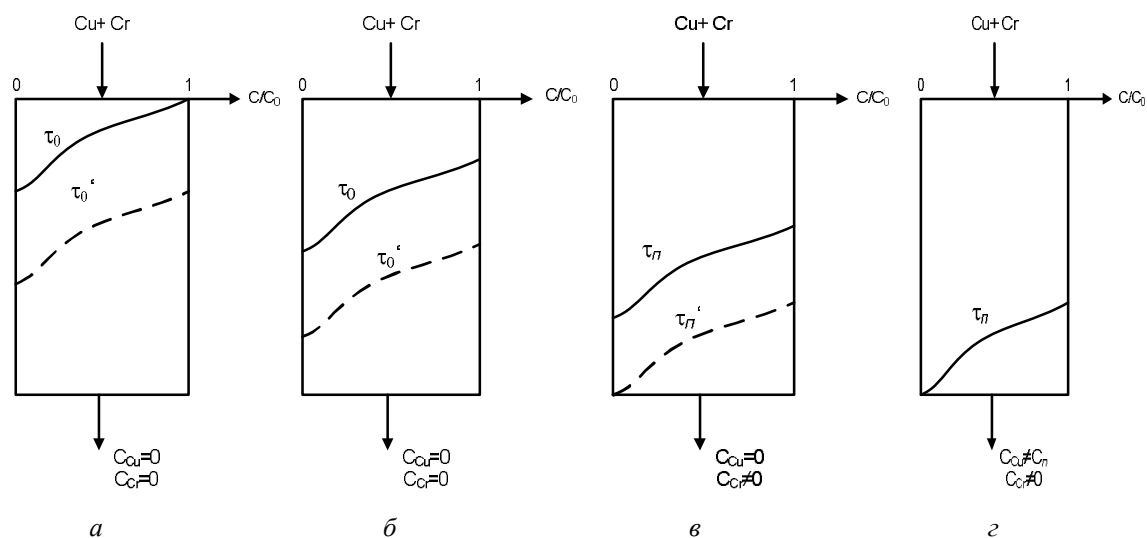


Рис. 2. Динамічні концентраційні профілі катіонів купруму та хрому відповідно до висоти шару сорбента: а – формування фронтів концентрацій катіонів купруму та хрому; б – переміщення фронтів концентрацій; в – досягнення фронтом переміщення катіонів хрому нижньої межі шару сорбента; з – досягнення фронтом переміщення купруму нижньої межі шару сорбента; — – купрум; --- – хром

Концентраційні профілі представлено у відносних концентраціях C/C_0 (C – концентрація компонента у момент часу τ , C_0 – початкова концентрація). Це дає змогу представити концентраційні профілі розподілу важких металів за висотою сорбента зі значеннями від 0 до 1. Наведені профілі дають змогу представити закономірності зміни концентрацій у часі та просторі (по висоті шару сорбента). На рис. 2, а зображено зону формування фронту концентрацій адсорбатів на початкових стадіях адсорбції. У зоні сформованого фронту купруму іони хрому відсутні, що пояснюється рівною спорідненістю цеоліту до цих іонів і впливає з результатів дослідження процесу адсорбції у статичних умовах. Фронт концентрації Cr(III) проходить нижче від фронту концентрацій Cu(II) . Наступним процесом є паралельне просування фронтів купруму і хрому в шарі сорбента (рис. 2, б). Цей процес відбувається за концентрацій іонів на виході з колонки 0. На рис. 5.9, в наведено концентраційне поле, за якого концентраційний фронт хрому досягає нижньої межі шару сорбента, і розпочинається проскок іонів хрому. Для висоти шару 5 см проскок іонів хрому починається приблизно через 18 хв після початку процесу адсорбції. Іонів купруму у розчині на виході з апарата немає. На рис. 2, з фронт концентрацій Cu(II) досягає нижньої межі шару адсорбента. На цьому етапі завершується десорбція катіонів Cr(III) з шару сорбента і розпочинається проскок іонів Cu(II) . Відповідно до таблиці для шару сорбента заввишки 5 см проскок розпочинається приблизно через 50 хв. Це явище має назву хроматографії. Це означає, що в таких умовах можна забезпечити вилучення іонів важких металів так, що на окремих висотах сорбенту ми одержимо концентрати відповідних металів, розділених тонким шаром цеоліту без адсорбованих. Так ми можемо очистити стічні води від важких металів та розділити суміш іонів

кількох металів для їх подальшого використання. Проте за недостатньої висоти шару сорбента навіть за умови невеликої витрати розчину (3 мл/хв) спостерігається проскок слідових кількостей важких металів вже з перших хвилин експерименту. Тому мінімальна висота шару сорбента повинна бути більшою за 5см.

Принципова схема розділення суміші іонів важких металів за їх різної спорідненості до сорбента. Забруднення стічних вод важкими металами створює ризик для навколишнього середовища. Селективність адсорбції виявляють тоді, коли геометричне розміщення адсорбційних центрів у адсорбенті близьке до геометричного розміщення адсорбційних центрів у адсорбату.

Рідинну адсорбційну хроматографію застосовують для розділення багатоконпонентних сумішей, зокрема – неорганічних сполук. Компоненти розчину будуть вилучатися сорбентом залежно від ступеня спорідненості сорбента до іонів металів. У літературних джерелах вказано, що катіони металів на різних адсорбентах сорбуються у такій послідовності: на Al_2O_3 : $Fe^{3+} \sim Cr^{3+} > Al^{3+} > Zn^{2+} > Co^{2+} - Ni^{2+} > Mn^{2+}$; на силікагелі (SiO_2): $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+}$ [3]. Попередньо було досліджено, що іони міді значно краще поглинаються, ніж іони хрому[5]. Одержані нами результати щодо сорбційної здатності цеоліту щодо іонів купруму та хрому з однокомпонентних розчинів та процесу адсорбції за умови сумісної присутності цих металів у розчині вказують на можливість сорбційного очищення стічних вод від важких металів природними або синтетичними цеолітами та хроматографічне розділення суміші кількох катіонів. Як відомо, цей метод використовують переважно в аналітичній хімії для розділення окремих компонентів сумішей під час кількісного та якісного аналізу. Результати наших досліджень вказують на можливість хроматографічного розділення суміші катіонів $Cu(II)$ та $Cr(III)$ природним цеолітом в апаратах з нерухомим шаром сорбенту. Результати експериментальних досліджень показали, що для реалізації процесу безперервного очищення стічних вод необхідно застосовувати технологічну схему, що містить не менше ніж два адсорберів. Запропоновану нами принципову технологічну схему наведено на рис. 3.

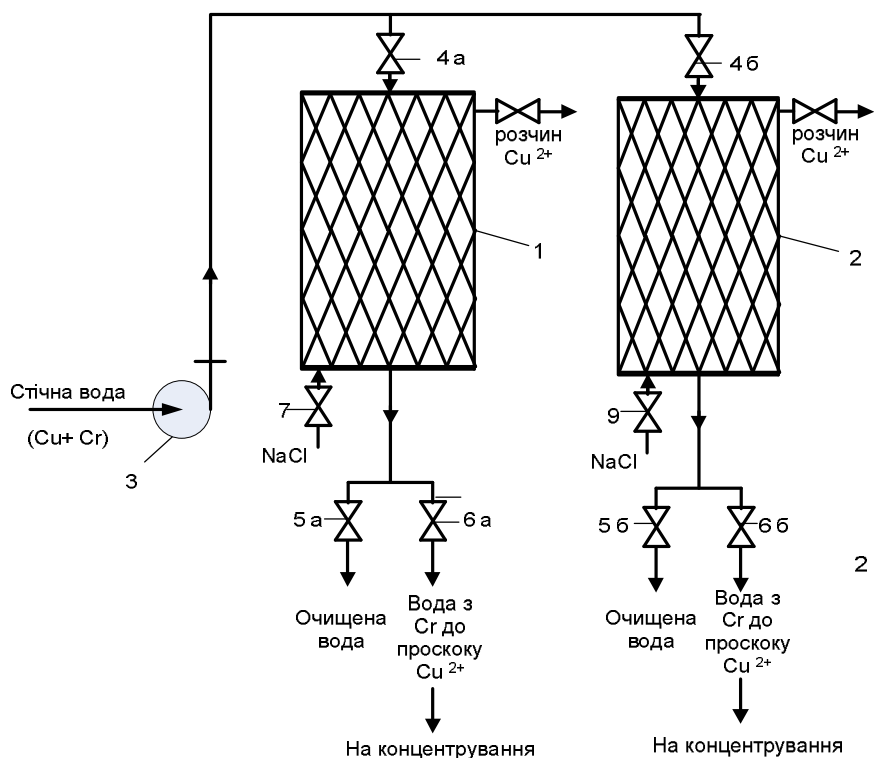
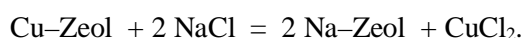


Рис. 3. Принципова технологічна схема очищення стічних вод від іонів хрому та купруму із хроматографічним їх розділенням

Установка складається з двох паралельно встановлених адсорберів 1 і 2, заповнених природним цеолітом.

Стічну воду насосом 3 подають на очищення в адсорбери. Розподіляють водний потік по адсорберах 7 та 9 за допомогою кранів 4, а та 4, б. Розглянемо етап, коли стічна вода подається на очищення у перший адсорбер. Кран 4, б на цьому етапі закрито. Відкрито кран 5, а, через який виходитиме вода, що очищена від катіонів міді та хрому. Після досягнення фронтом переміщення концентрацій іонів хрому нижньої межі шару адсорбента та встановлення явища проскоку катіонів хрому закривають кран 5, а та відкривають кран 6, а і збирають розчин, що містить лише іони хрому. Коли закінчується десорбція іонів хрому, а на виході починається проскок іонів купруму, крани 4, а та 6, а закривають. Стічну воду переключають на колонку 2. Відкривають крани 4, б та 5, б і випускають очищену стічну воду. Надалі цикл продовжується як у попередній колонці 1. Розчин з концентрованою концентрацією хрому можна подавати на подальшу переробку, наприклад, випарюванням та кристалізацією.

Поглинутий цеолітом купрум можна виділити з адсорбента методом десорбції. З цією метою у колонку можна подавати розчин солі або кислоти, який витіснить іони купруму з цеоліту згідно з реакцією:



Регенований цеоліт можна знову вводити у технологічний цикл вилучення іонів хрому та міді зі стічних вод гальванічних дільниць.

За технологією хроматографічного розділення компонентів стічних вод гальванічних підприємств можна досягати не лише екологічної мети процесу, але й ефективно утилізувати важкі метали. За цією технологією можна повторно використати сполуки міді та хрому в технологічному процесі гальванічного виробництва.

Висновок. Розроблено принципову технологічну схему очищення стічних вод від іонів хрому та міді з хроматографічним їх розділенням. Отримані результати експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків дають змогу розрахувати з достатньою точністю необхідну висоту шару сорбенту для реалізації хроматографічного розділення іонів купруму та хрому в адсорбційній колоні.

1. *Архіпова Г. І. Вплив надлишкового вмісту важких металів у питній воді на організм людини / Г. І. Архіпова, О. Мудрак, Д. В. Завертана // Вісник НАУ. – 2010. – № 1. – С. 232–235.*
2. *Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries / S. Chowdhury, M. Mazumder, O. Al-Attas, T. Husain // Science of The Total Environment. – 2016. – No. 569. – P. 476–488. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.166>.*
3. *Хроматографічні методи аналізу: навч. посіб. / С. В. Федорченко, С. А. Курта. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. – 146с.*
4. *Сабадаш В. В. Адсорбція іонів Cu (II) з рідкої фази в нерухомому шарі сорбента / В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2017. – Т. 4. – С. 32–36*
5. *Сабадаш В. В. Динаміка адсорбції іонів Cu²⁺ та Cr³⁺ в апараті колонного типу / В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький, О. В. Милянник // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Серія “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2017. – № 868. – С. 285–291.*
6. *Sabadash V. Kinetic appropriateness of copper ions adsorption on natural zeolite / V. Sabadash, O. Mylanyk, O. Matsuska, J. Gumnitsky // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Volume 11, number 4. – P. 459–462.*
7. *Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М., 1989. – 448с.*
8. *Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия. – 1987. – 246 с.*