

В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та збалансованого природокористування
virasabadash@gmail.com

КІНЕТИКА АДСОРБЦІЇ ФОСФАТІОНІВ СИНТЕТИЧНИМИ ЦЕОЛІТАМИ НА ОСНОВІ ЗОЛИ ВІНОСУ ТЕС

<https://doi.org/>

Мета роботи – вивчити процес адсорбції фосфату на природних і синтезованих сорбентів, таких як алюмосилікати. Досліджено сорбційні властивості природного цеоліту щодо фосфату в статичних та динамічних умовах. Синтезовано і модифіковано цеоліт на основі золи виносу Добротвірської ДРЕС. Встановлено рівноважні значення адсорбційної здатності, побудовано відповідні ізотерми за температури 20 °С. Досліджено кінетику адсорбції в умовах механічного перемішування. Встановлено лімітуючі стадії процесу. Розраховано та побудовано епюри швидкостей, потужності та тиску в апараті.

Ключові слова: фосфати, цеоліт, рівновага, адсорбції, стічні води.

Вступ

У результаті неоднорідності забруднень промислових потоків вод виникає необхідність застосування комплексу методів для оброблення промислових стічних вод. З цією метою застосовуються, зокрема, механічні, біологічні, хімічні й фізико-хімічні методи [1]. Однак в деяких випадках виникає необхідність в їх комбінації [2]. В ході реалізації обробки води методом адсорбції використовували золу виносу ТЕС і синтетичний цеоліт на її основі [3]. Тому актуальні проблеми дослідження механізмів адсорбції для встановлення доцільності подальшої регенерації сорбенту [4–6]. Важливою вимогою в технологічних процесах очищення води є вибір оптимального методу проведення адсорбційно-десорбційних процесів та проектування обладнання [7]. Мета роботи – дослідити ефективність роботи адсорбційної установки з механічним перемішуванням для вилучення фосфатів синтетичним цеолітом на основі золи виносу ТЕС.

Матеріали та методи досліджень

Дослідження адсорбції фосфатів синтезованим цеолітом виконували в статичних та динамічних умовах на прикладі K_2HPO_4 [8].

Синтез цеоліту на основі золи виносу Добротвірської ДРЕС

Цеоліт для експерименту синтезували зі золи виносу ТЕС [9, 10, 11]. Експеримент

проводили в термостаті у тefлоновому посуді, обладнаному змішувачем із використанням печі, обладнаній регулятором температури.

Зразки золи виносу ТЕС

Для досліджень використовували золу виносу Добротвірської ДРЕС. Для синтезу цеоліту з золи виносу застосовували гідротермічний метод [13, 14]. Для цього 50 г золи поміщали в колбу і потім змішували з 300 мл 2,0 моль / дм^3 розчину NaOH . Суспензію кип'ятили при перемішуванні протягом 48 годин. Після закінчення процесу синтезу тверду фазу відокремлювали центрифугуванням, тричі промивали дистильованою водою та два рази етанолом. Для насичення синтезованого сорбента іонами Na^+ , тверду фазу додатково промивали 1,0 моль/л розчину NaCl , потім промивали дистильованою водою та етанолом і сушили у сушильній шафі за температури 45 °С. Ідентифікацію кристалічних матеріалів у золі та синтезованому цеоліті проводили XRD-методом. Морфологію поверхні зразків синтезованого матеріалу та їх хімічний склад досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу. У синтезованому цеоліті також звертали увагу на вміст Al , Fe , Ca та Mg , які пов'язані з сорбційною здатністю цеолітів щодо фосфатів. Питому площу поверхні синтезованого цеоліту визначали, встановлюючи

кількість N_2 , адсорбованого при 196 °С для ВЕТ рівняння після попереднього нагрівання при 200 °С [15, 16].

Визначення адсорбційної здатності цеолітів щодо фосфатів

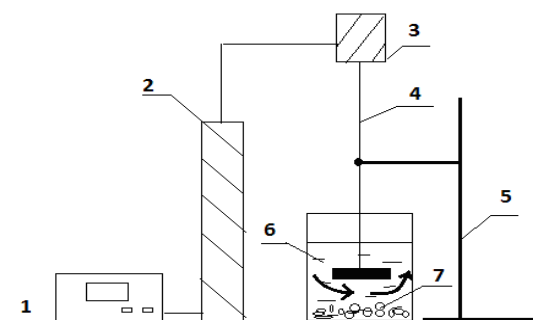
Суть методу визначення фосфатіонів у розчині полягає в гідролізі фосфатів у ортофосфорну кислоту, отриманні забарвленої комплексної сполуки цієї кислоти з молібдатом – ванадатом амонію і визначення оптичної густини забарвленого розчину [8].

Зразки розбавляли у відповідній кратності згідно з чутливістю методу у мірній колбі на 100 мл, вносили 1 мл 1 % р-ну сегнетової солі і 25 мл реагента А. Зразки аналізували на фотоколориметрі КФК-2(3) або спектрофотометрі ulab 102.

Методика дослідження кінетики адсорбції синтетичного цеоліту щодо фосфатіонів

Дослідження адсорбційної ємності синтетичного цеоліту щодо фосфатіонів в умовах механічного перемішування проводили в лабораторному реакторі з мішалкою об'ємом 2 дм³ і діаметром лопатей 10 см. Кінетику адсорбції досліджували на лабораторній установці [17], рис. 1.

У реактор поміщали 200 см³ розчину, з початковою концентрацією $C=0,5$ г/дм³, і додавали однакові наважки цеоліту (–10 г).



1 – електронний блок; 2 – двигун; 3 – редуктор;
4 – лопатева мішалка; 5 – штатив; 6 – реактор;
7 – сорбент

Рис. 1. Установка для дослідження кінетики процесу адсорбції в умовах механічного перемішування

Результати досліджень та їх обговорення

За результатами експериментів питома площа поверхні синтезованого зразка (ВЕТ)

становила 21.86 м²/г, поверхня мікропор – 2,195 м²/г, об'єм мікропор, 0.0012 см³/г, Загальний об'єм пор між 1 і 300 нм (ВЛН) 0.068 см³/г, середній діаметр пор згідно з ВЕТ становив 14.19 нм, середній діаметр пор згідно з ВЛН становив 11.39 нм. На рис. 2 та у табл. 1 подано результати дослідження хімічного складу цеоліту.

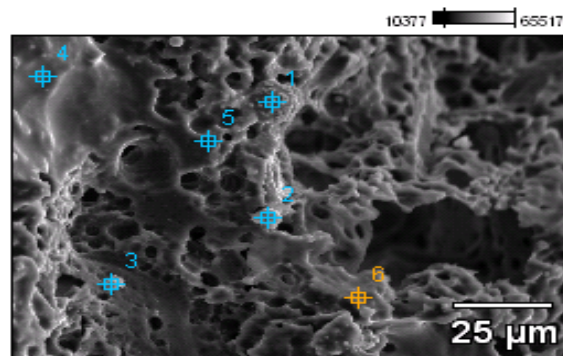


Рис. 2. Електронне мікроскопічне зображення поверхні частинок синтезованих цеолітів

На рис. 3 та у табл. 2 подано порівняння сорбційної ємності синтезованого цеоліту та золи виносу.

За табл. 2 процес абсорбції найкраще підпорядковується рівнянню Ленгмюра. Результати досліджень вказують, що сорбційна ємність синтетичного цеоліту на 60 % перевищує сорбційну ємність золи виносу щодо фосфатіонів.

Результати експериментальних досліджень кінетики адсорбції фосфатіонів в умовах механічного перемішування подано на рис. 4.

Згідно з експериментальними даними процес адсорбції не має різко виражених стадій зовнішньої та внутрішньої дифузії, що може бути зумовлено великою питомою поверхнею зразка та малим діаметром зерен сорбента. Результати показують, що процес адсорбції можна інтенсифікувати збільшенням кількості обертів мішалки. Інтенсифікація проявляється на етапі зовнішньої дифузійної сорбції у початкові моменти часу (рис. 5). Результати обчислень подано на рис. 5 у вигляді залежності числа Шервуда $Sh = \beta l / D$ від числа Рейнольдса $Re = \rho d^2 / \mu$: $Sh = f(Re)$.

Критеріальне рівняння, що описує зовнішньодифузійну кінетику адсорбції має вигляд:

$$Sh = 0.0121 Re + 2.155 \quad (1)$$

з коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0.9673$.

Концентрація атомів у контрольних точках (рис. 2), ат. %

№ спектру	C-K	O-K	Na-K	Mg-K	Al-K	Si-K	P-K	S-K	K-K	Ca-K	Ti-K	Mn-K	Fe-K
1	43.9	40.59		0.84	2.94	1.06	-	-	-	0.16	-	0.34	10.17
2	49.34	39.59	0.39	0.25	3.32	5.18	0.03	0.01	0.34	0.12	0.01	-	1.42
3	46.37	42.29	0.33	0.25	3.9	5.44	-	-	0.7	-	0.13	-	0.59
4	91.54	7.59	0.07	0.09	0.13	0.14		0.15	-	0.15	-	-	0.14
5	99.94	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-	
6	96.7	2.89	-	0.04	0.05	0.07	0.03	0.04	-	0.01	-	-	0.17

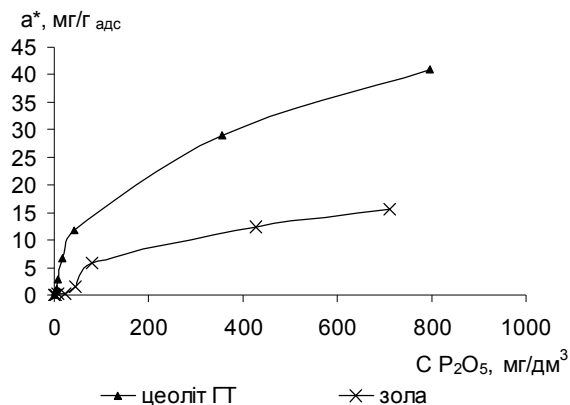


Рис. 3. Ізотерми адсорбції фосфатів на золі виносу та синтетичному цеоліті

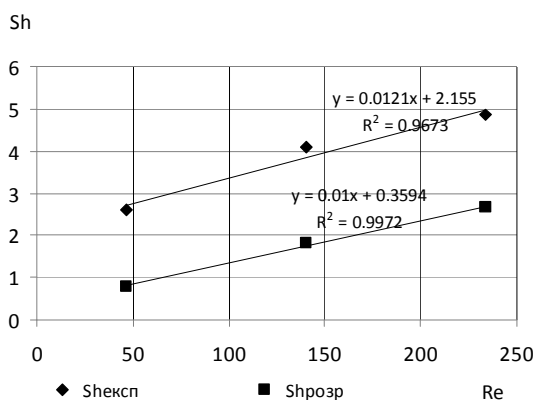


Рис. 5. Вплив гідродинаміки потоку на процес адсорбції фосфатів на синтетичному цеоліті у вигляді $Sh=f(Re)$

Таблиця 2

Параметри сорбції фосфатів на золі виносу та синтезованих цеолітних матеріалах

Сорбент	Параметри рівняння Фрейндліха			Параметри рівняння Ленгмюра		
	1/n	K_f	R^2	$A_{\text{макс}}$ мг/Г	K_L	R^2
Зола виносу	0.33	2.35	0.94	18.07	0.050	0.98
Синтетичний цеоліт	0.53	1.29	0.97	75.76	0.003	0.95

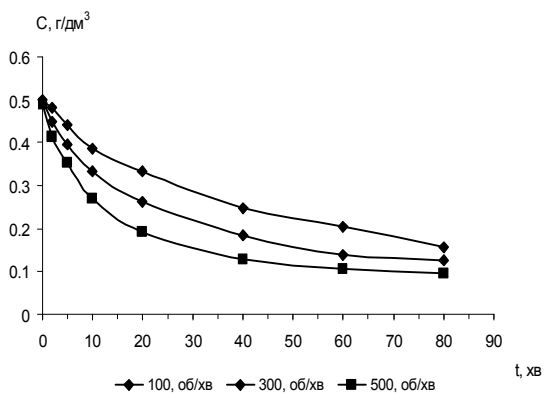


Рис. 4. Кінетика адсорбції фосфатів на синтетичному цеоліті

Показник степеня при числі Рейнольдса дорівнює 1, що є характерним для процесів перемішування механічними мішалками [17].

У літературі наведено рівняння для теоретичного визначення коефіцієнта масовіддачі β_r для цього процесу: [18]:

$$\beta_r = 0,267 \cdot (\varepsilon_0 \cdot \nu)^{\frac{1}{4}} \cdot Sc^{-\frac{3}{4}}, \quad (2)$$

де ε_0 – питома енергія дисипації, Вт/кг; ν – кінематична в'язкість досліджуваного розчину, m^2/c ; $Sc = \nu/D$ – число Шмідта; D – коефіцієнт дифузії фосфатіонів у розчині, m^2/c .

Залежність (2) передбачає умови зваженого стану частинок адсорбенту та їх рівномірного розподілу у рідкому середовищі.

Для оптимізації процесу сорбції важливо також враховувати параметри мішалки.

Для визначення питомої енергії дисипації необхідно визначити відношення затрат потужності на перемішування до маси адсорбтива, за умовами експерименту. Енергоємність процесу перемішування визначали згідно з [19, 20]:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_M^5, \quad (3)$$

де K_N – коефіцієнт перемішування, значення якого залежать від числа Рейнольдса; ρ – густина адсорбтива, кг/м^3 ; d_m – діаметр мішалки, м; n – частота обертів мішалки, $1/\text{с}$.

Питоме значення енергії дисипації ε_0 в одиниці маси адсорбційної системи розраховували згідно з:

$$\varepsilon_0 = \frac{N}{\rho \cdot V}, \quad (4)$$

де V – об'єм адсорбтива, м^3 ; N – потужність на перемішування, Вт.

Крутний момент M на роторі мішалки розраховували згідно з (4):

$$M = \left| \int_A r T dA \right|, \quad (5)$$

де A – площа поверхні ротора мішалки, м^2 , а T – загальне напруження, становить $0,016 \text{ Нм}$. Споживану потужність розраховували згідно з:

$$N = \left| \Omega \int_A r T dA \right| = |\Omega| M, \quad (6)$$

де Ω – вектор кутової швидкості.

Процес перемішування розраховано та візуалізовано у програмному пакеті Comsol multiphysics 5.5. Результати обчислень подано на рис. 6–8.

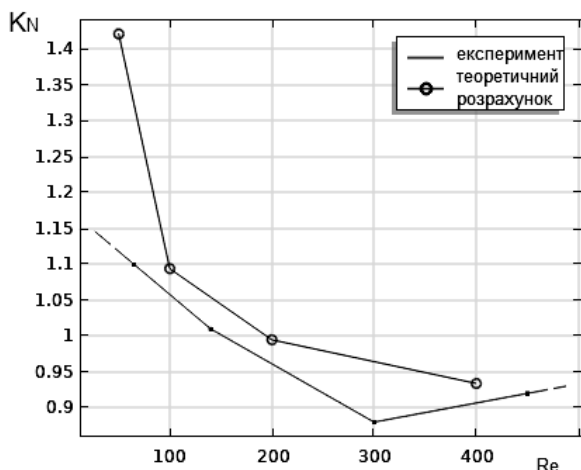


Рис. 6. Порівняння затрат енергії на перемішування згідно з експериментальними даними та теоретичними обчисленнями

За рис. 6 експериментальні та теоретичні дані мають задовільну збіжність і корелюються з результатами, поданими на рис 5. Для оцінки напрямів для удосконалення експериментальної установки було побудовано моделі розподілу

швидкостей (рис. 7) та тисків (рис. 8) згідно з геометрією апарата для 300 об/хв.

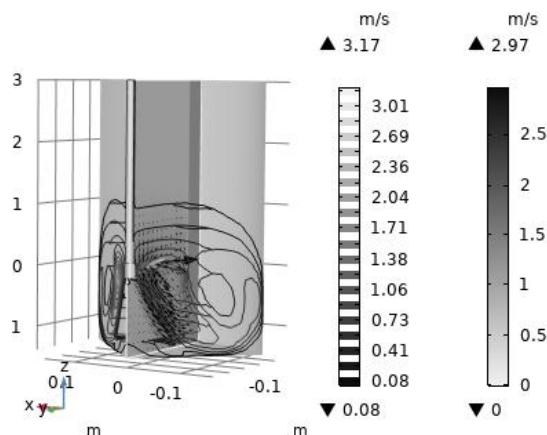


Рис. 7. Розподіл швидкостей у адсорбері з мішалкою

На рис. 7 показано графік розподілу значень поверхневих швидкостей та проєкцію векторів швидкості на площині u - z для турбулентного потоку.

З рис. 7 випливає, що оптимальна висота рідинної фази не повинна перевищувати діаметра лопатей. Максимальна швидкість у апараті 2.97 м/с .

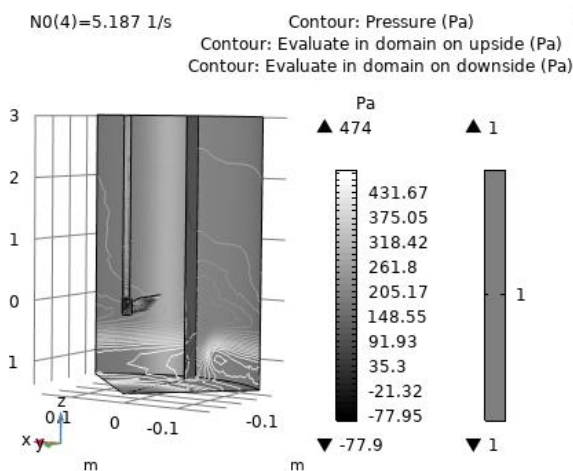


Рис. 8. Розподіл тисків у адсорбері з мішалкою

Максимальне значення надлишкового тиску становить 474 Па , а розрідження біля лопатей мішалки знижується до -77.95 Па (рис. 8).

Узагальнена залежність теоретичного визначення β у критеріальній формі за розрахунковими значеннями за залежностями (2) – (6) має вигляд:

$$\text{Sh} = 0.01 \text{ Re} + 0.3591 \quad (7)$$

з коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0.9972$.

Близькість числових значень коефіцієнтів при числі Рейнольдса вказує на задовільний збіг теорії з експериментом.

Висновки

Синтезовано цеоліт на основі золи виносу ТЕС та досліджено його властивості. Встановлено сорбційну ємність синтезованого цеоліту та золи виносу щодо фосфатіонів у статичних умовах. Одержано коефіцієнти рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для досліджуваного процесу. Досліджено процес адсорбції фосфатів синтезованим цеолітом в апараті з механічним перемішуванням. Оптимальний час роботи апарата становив 20–40 хв. Встановлено, що лімітуючим етапом процесу була внутрішньо дифузійна стадія. Досліджено гідродинаміку процесу та розраховано коефіцієнти масовіддачі для таких чисел обертів: 100, 200 та 300 об/хв. Побудовано та візуалізовано модель для розрахунку параметрів мішалки. Максимальна швидкість у мішалці за 300 об/хв. становила 2.97 м/с, розрахунковий діапазон надлишкових тисків 474 Па...-77.95 Па.

References

1. Lin, S., Man, Y. B., Chow, K. L., Zheng, C., & Wong, M. H. (2020). Impacts of the influx of e-waste into Hong Kong after China has tightened up entry regulations. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(2), 105–134.
2. Deng, H., Wei, R., Luo, W., Hu, L., Li, B., & Shi, H. (2020). Microplastic pollution in water and sediment in a textile industrial area. *Environmental Pollution*, 258, 113658.
3. Ramesh, V., & George, J. (2020). Carbon and Nutrient Sequestration Potential of Coal-Based Fly Ash Zeolites. In *Circular Economy and Fly Ash Management* (pp. 47-55). Springer, Singapore.
4. Coignet, P. A., Kratzer, D. W., Kulkarni, S. S., & Sanders Jr, E. S. (2020). *U.S. Patent No. 10,525,400*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
5. Zeng, X., Xu, Y., Zhang, B., Luo, G., Sun, P., Zou, R., & Yao, H. (2017). Elemental mercury adsorption and regeneration performance of sorbents FeMnOx enhanced via non-thermal plasma. *Chemical Engineering Journal*, 309, 503–512.
6. Akpomie, K. G., Onyeabor, C. F., Ezeofor, C. C., Ani, J. U., & Eze, S. I. (2019). Natural aluminosilicate clay obtained from South-Eastern Nigeria as potential sorbent for oil spill remediation. *Journal of African Earth Sciences*, 155, 118–123.
7. Zagklis, D. P., & Paraskeva, C. A. (2020). Preliminary design of a phenols purification plant. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(2), 373–383.
8. Sabadash, V., Gumnitsky, J., Hyvlyud, A. (2016) Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions. *Chemistry & Chemical Technology*; 10.2: 235–240.
9. Kalvachev, Y., Zgureva, D., Boycheva, S., Barbov, B., & Petrova, N. (2016). Synthesis of carbon dioxide adsorbents by zeolitization of fly ash. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(1), 101–106.
10. Lazarova, K., Boycheva, S., Vasileva, M., Zgureva, D., Georgieva, B., & Babeva, T. (2019, March). Zeolites from fly ash embedded in a thin niobium oxide matrix for optical and sensing applications. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1186, No. 1, p. 012024). IOP Publishing.
11. Karanac, M., Đolić, M., Veličković, Z., Kapidžić, A., Ivanovski, V., Mitrić, M., & Marinković, A. (2018). Efficient multistep arsenate removal onto magnetite modified fly ash. *Journal of environmental management*, 224, 263–276.
12. Rentsenorov, U., Davaabal, B., & Temuujin, J. (2018). Synthesis of Zeolite A from Mongolian Coal Fly Ash by Hydrothermal Treatment. In *Solid State Phenomena* (Vol. 271, pp. 1-8). Trans Tech Publications Ltd.
13. Lee, Y. R., Soe, J. T., Zhang, S., Ahn, J. W., Park, M. B., & Ahn, W. S. (2017). Synthesis of nanoporous materials via recycling coal fly ash and other solid wastes: A mini review. *Chemical Engineering Journal*, 317, 821–843.
14. Wulandari, W., Paramitha, T., Rizkiana, J., & Sasongko, D. (2019, June). Characterization of Zeolite A from Coal Fly Ash Via Fusion-Hydrothermal Synthesis Method. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 543, No. 1, p. 012034). IOP Publishing.
15. Galarneau, A., Mehlhorn, D., Guenneau, F., Coasne, B., Villemot, F., Minoux, D., ... & Dath, J. P. (2018). Specific surface area determination for microporous/mesoporous materials: the case of mesoporous FAU-Y zeolites. *Langmuir*, 34(47), 14134–14142.
16. Wang, C., Leng, S., Guo, H., Cao, L., & Huang, J. (2019). Acid and alkali treatments for regulation of hydrophilicity/hydrophobicity of natural zeolite. *Applied Surface Science*, 478, 319–326.
17. Sabadash, V., Mylanyk, O., Matsuska, O., & Gumnitsky, J. (2017). Kinetic regularities of copper ions adsorption by natural zeolite. *Chemistry & Chemical Technology*, 4 (11), 2017, 11(4), 459–462.
18. Demol, R., Vidal, D., Shu, S., Bertrand, F., & Chaouki, J. (2019). Mass transfer in the homogeneous flow regime of a bubble column. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 144, 107647.

19. Titscher, P., Götz von Olenhusen, A., Arlt, T., Manke, I., & Kwade, A. (2019). Evaluation of a High-Intensive Mixing Process in a Ring Shear Mixer and Its Impact on the Properties of Composite Particles for Lithium–Sulfur Battery Cathodes. *Energy Technology*, 7(12), 1801059.

20. Nazari, M., Rashidi, S., & Esfahani, J. A. (2019). Mixing process and mass transfer in a novel design of induced-charge electrokinetic micromixer with a conductive mixing-chamber. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 108, 104293.

V. V. Sabadash, Ya. M. Gumnitsky
Lviv Polytechnic National University,
Department of Ecology and Balanced Nature Management
virasabadash@gmail.com

KINETICS OF ADSORPTION OF PHOSPHATION BY SYNTHETIC ZEOLITES FROM COAL FLY ASH

The purpose of this work was to study the process of adsorption of phosphate on natural and synthesized sorbents, such as aluminosilicates. The sorption properties of natural zeolite for phosphate under static and dynamic conditions were investigated. The zeolite on the basis of the coal fly ash of Dobrotvorskaya heat power plant was synthesized and modified. The equilibrium values of adsorption capacity were determined, and the corresponding isotherms were constructed at a temperature of 20 °C. The kinetics of adsorption under mechanical mixing conditions was investigated. The limitation stages of the adsorption process was established. The speed, power and pressure diagrams of the apartheid were calculated and constructed.

Key words: phosphates, zeolite, equilibrium, adsorption, wastewaters.