

Jerzy SEK, Dorota PLASKOTA

e-mail: jerzysek@p.lodz.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej, Wydział Inżynierii Procesowej, Politechnika Łódzka, Łódź

## Badanie procesu sorpcji jonów chromu i żelaza w strukturach porowatych

### Wstęp

Strukturami porowatymi decydującymi o prawidłowych funkcjonowaniu środowiska naturalnego na ziemi są gleby. Gleby ulegają zanieczyszczeniom między innymi: wskutek opadania pyłów atmosferycznych, spływu ścieków, wodnej migracji pierwiastków ze zwałowisk odpadów stałych, zapylenia z rozwiniętych hałd i osadników przemysłowych, a także w wyniku irracjonalnego stosowania nawozów mineralnych i preparatów ochrony roślin [1].

Specyficzną grupą zanieczyszczeń gleb są metale ciężkie, głównie: nikiel, kobalt, cynk, miedź, chrom, kadm, rtęć, molibden, żelazo i inne. Znacznie ich ilości mogą przenikać do warstw gleby w wyniku oddziaływania na nią zanieczyszczeń, których źródłem jest przemysł i transport, ale także z powodu szeroko rozpowszechnionego stosowania nawozów sztucznych i organicznych oraz kompostów z osadów ściekowych i odpadów komunalnych.

Zanieczyszczenie gleb pierwiastkami toksycznymi stanowi bardzo poważny problem ekologiczny, gdyż powoduje ono skażenie roślin, a następnie poprzez łańcuch pokarmowy następuje przeniesienie ich do organizmów zwierząt oraz ludzi. Ponadto na skutek przepływów wód gruntowych możliwe jest przeniesienie wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń na duże głębokości, aż do wód podziemnych co może stanowić zagrożenie dla ujęć wody pitnej.

Hydromigracja zanieczyszczeń w porowatych strukturach glebowych jest procesem bardzo skomplikowanym, zależnym od takich czynników jak natężenie procesów nasiąkania gruntów, stopnia saturacji struktury porowatej, rodzaju i rozmiarów składających się na nią ziaren oraz porowatości. Wpływ na przebieg tych procesów ma także rodzaj migrujących związków chemicznych stanowiących zanieczyszczenia oraz ich stężenie [2].

Przemieszczanie się zanieczyszczeń wraz z migrującymi wodami w strukturach porowatych jest wynikiem jednocześnie przebiegających procesów zatrzymywania zanieczyszczeń na powierzchni fazy stałej w wyniku procesów adsorpcji przy jednoczesnym ich ługowaniu przez przepływającą ciecz.

Badania przedstawione w niniejszej pracy miały na celu określenie przebiegu procesów adsorpcji zachodzących na powierzchni ziaren wybranych struktur porowatych utworzonych z pobranych próbek gleb.

### Badania doświadczalne

Badania procesów sorpcji wykonano dla trzech rodzajów gleb. Były to gleba piaskowa pochodząca z terenów przemysłowych znajdujących się wokół *Odlewni Zeliwa* w Kutnie, gleba piaskowa pochodząca z terenów zielonych w Łagiewnikach w okolicach Łodzi oraz torf ogrodowy pochodzący z *Zakładu Torfowego „Karaska”*. Rodzaje gleby zostały tak dobrane, aby możliwe było zbadanie oraz określenie ich właściwości sorpcyjnych względem wybranych metali ciężkich, biorąc pod uwagę ich lokalizację – próbki z terenu przemysłowego oraz próbki z terenów o niskim poziomie skażenia.

Dla potrzeb niniejszej pracy wykonano badania mające na celu określenie wpływu wybranych parametrów takich jak stężenie początkowe adsorbentu, rodzaj adsorbowanego metalu oraz średnica ziarna, na proces adsorpcji jonów chromu i żelaza w zależności od rodzaju gleby użytej do badań. Przygotowano w sumie 96 próbek gleby, z czego 72 próbki poddano analizie sitowej celem selekcji próbek o żądanej średnicy ziarna równej 0,515; 0,300 oraz 0,098 mm. Pozostałe 24 próbki pozostawiono bez rozdzielania na frakcje.

Przebieg procesu sorpcji badano dla czterech różnych stężeń składnika adsorbowanego, jakim były związki chromu i żelaza  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot (9\text{H}_2\text{O})$ . Stężenia tych substancji w roztworach adsorbentu wynosiły odpowiednio 0,125, 0,25, 0,5 oraz 1 g/dm<sup>3</sup>. Przed badaniem procesu sorpcji, każdą z 96 próbek gleby wysuszono w temperaturze pokojowej. Badanie prowadzono w układzie dynamicznym, w temperaturze 20°C, na próbkach gleby o średniej masie równej 5 g i objętości roztworu równej 0,25 dm<sup>3</sup>. Próbkę gleby poddawano wytrząsaniu, przy amplitudzie wychylenia 1 cm, przy użyciu wstrząsarki *Certomat BS-1* przez okres 3000 min, aż do osiągnięcia stanu równowagi.

Przebieg procesów sorpcji oznaczano na podstawie pomiarów zmiany stężenia w roztworze adsorbowanych jonów chromu i żelaza w czasie w przeliczeniu na jednostkę masy adsorbentu, za pomocą poniższej zależności:

$$c_s = \frac{(c_p - c_{st})V}{m} \quad (1)$$

gdzie:

- $c_s$  – ilość zaadsorbowanej substancji [kg/kg],
- $c_p$  – stężenie początkowe w fazie ciekłej [kg/m<sup>3</sup>],
- $c_{st}$  – stężenie w fazie ciekłej po czasie  $t$  [kg/m<sup>3</sup>],
- $V$  – objętość roztworu [m<sup>3</sup>],
- $m$  – masa próbki gleby w roztworze [kg].

### Analiza wyników badań

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano szereg krzywych kinetyki sorpcji prezentujących przebieg procesu adsorpcji w zależności od stężenia początkowego adsorbentu, rodzaju gleby, średnicy ziarna oraz rodzaju sorbowanego metalu.

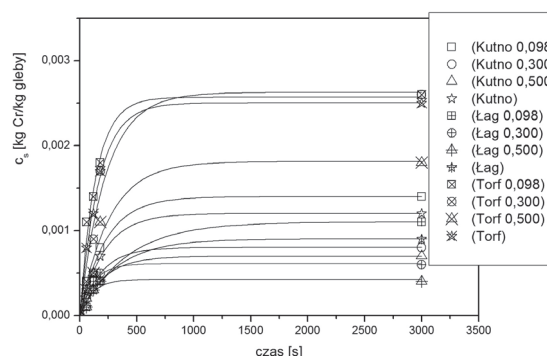
Przykładowe krzywe adsorpcji jonów Cr i Fe uzyskane dla badanych próbek o różnej granulacji i początkowym stężeniu jonów metalu w roztworze równym 0,125 g/dm<sup>3</sup> przedstawiono na rys. 1 i 2. Uzyskane punkty doświadczalne przybliżono za pomocą równania kinetycznego o następującej postaci:

$$c_s = c_e[1 - \exp(-kt)] \quad (2)$$

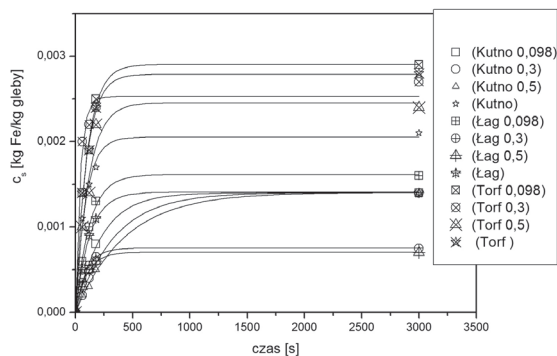
gdzie:

- $c_e$  – stężenie równowagowe zaadsorbowanej substancji [kg/kg],
- $k$  – stała szybkości procesu adsorpcji [s<sup>-1</sup>]

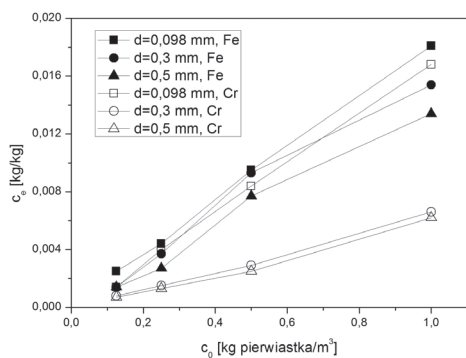
Na rys. 3 przedstawiono zależności pomiędzy ilością zaadsorbowanego pierwiastka w stanie równowagi, a początkowym stężeniem jonów w roztworze dla poszczególnych frakcji próbek gleby pobranych na terenie Kutna. Z wykresu tego wynika, że badany materiał o średnicach ziaren 0,3 i 0,5 mm w istotnie większym stopniu wiąże jony



Rys. 1. Przebieg procesu adsorpcji badanych gleb w zależności od średnicy zastępczej ziarna przy stężeniu początkowym chromu w roztworze równym 0,125 g/dm<sup>3</sup>



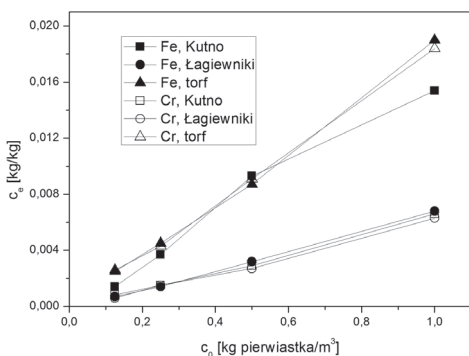
Rys. 2. Przebieg procesu adsorpcji badanych gleb w zależności od średnicy zastępczej ziarna przy stężeniu początkowym żelaza w roztworze równym 0,125 g/dm<sup>3</sup>



Rys. 3. Zależność stężeń równowagowych od stężenia początkowego dla poszczególnych frakcji gleby pochodzącej z obszaru Kutna

żelaza niż chromu. Również można zauważyć, że frakcja o najmniejszej średnicy ziaren wykazuje największe zdolności sorpcyjne, ale zbliżone dla jonów obydwu metali.

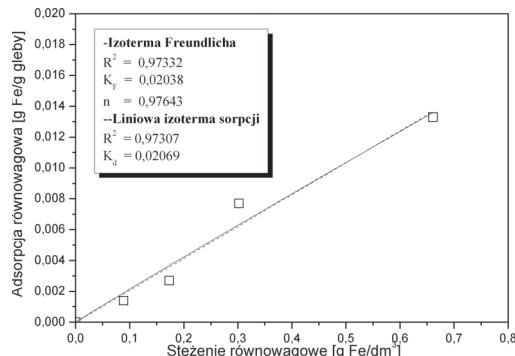
Zdolności sorpcyjne próbek gleby pochodzących z różnych miejsc, dla frakcji o średnicy ziaren równej  $d = 0,3$  mm, przedstawiono na rys. 4. Z wykresu tego wynika, że próbki torfu sorbowały znacznie więcej jonów żelaza i chromu niż próbki gleby pochodzące z Kutna i Łagiewnik. Tak wysokie zdolności sorpcyjne torfu wynikają z obecności w nim związków organicznych, które mają właściwości sorbowania zanieczyszczeń chemicznych.



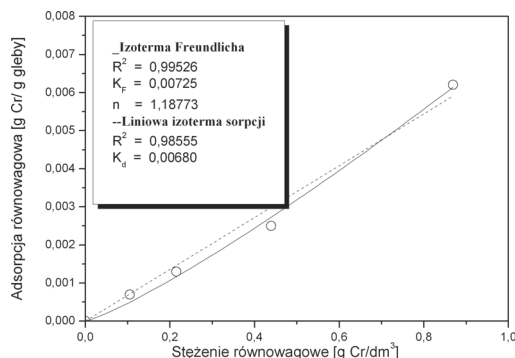
Rys. 4. Wpływ rodzaju gleby na adsorpcję jonów metali (frakcja  $d = 0,3$  mm)

Zdolności sorpcyjne próbek z terenu przemysłowego i terenów zielonych były bardzo podobne. Wynika to z jednej strony z tego, że w obydwu przypadkach były to gleby tego samego rodzaju – gleby piaszczyste. Z drugiej strony wyniki badań wskazują, że skażenie gruntów metalami ciężkimi na obszarze wokół odlewni żeliwa nie wpływa na ich zdolności sorpcyjne. Zwraca uwagę jednak wysoka sorpcyjność jonów żelaza przez próbki gleby z obszaru Kutna.

Uzyskane wyniki pomiarów dla warunków równowagowych opisano również za pomocą izoterm sorpcji. Wykorzystano tutaj równania izotermi liniowej oraz izotermi *Freundlicha* [3]. Przebieg tych izoterm dla wybranych przypadków przedstawiono na rys. 5 i 6.



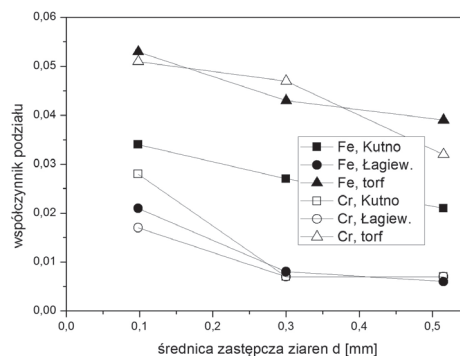
Rys. 5. Izoterma sorpcji jonów Fe dla gleby z Kutna o średnicy ziarna  $d = 0,5$  mm



Rys. 6. Izoterma sorpcji jonów Cr dla gleby z Kutna o średnicy ziarna  $d = 0,5$  mm

Z wykresów tych wynika, że przebieg badanych procesów sorpcji można z bardzo dużą dokładnością przybliżyć za pomocą izotermi liniowej, a tym samym również za pomocą izotermi *Freundlicha* o wykładniku  $n$  mającym wartość bliską jedności. Identyczne wyniki uzyskano dla wszystkich pozostałych badanych przypadków.

Przybliżenie punktów doświadczalnych za pomocą izotermi liniowej pozwoliło na wyznaczenie wartości współczynników podziału. Wartości tego parametru zamieszczono na rys. 7 dla wszystkich rodzajów badanych próbek gleby o trzech różnych średnicach ziaren każda.



Rys. 7. Zależność wartości współczynnika podziału od średnicy ziaren w poszczególnych frakcjach próbek gleby

Z rys. 7 wynika, że największe wartości współczynników podziału występują dla przypadku adsorpcji jonów metali w glebie torfowej. Wartości tego parametru maleją wraz ze wzrostem średnicy ziaren charakteryzujących poszczególne frakcje próbek gleby.

#### LITERATURA

- [1] B.J. Alloway, D.C. Ayres: Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska, PWN, Warszawa, 1999.
- [2] J. Sęk, A. Stopczyk, T. Browarski: Polish J. Envir. Studies, 3, 85, Olsztyn, (2009).
- [3] B.R. Chand, G. Meenakshi: Adsorpcja na węglu aktywnym, WNT, Warszawa, 2009.