

CZU: 544.723:546.42:661.183.2

DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.4981132>**DINAMICA ADSORBȚIEI Sr<sup>2+</sup> DIN SOLUȚII APOASE PE CĂRBUNELE ACTIV CAN-7***Tudor LUPAȘCU, Mihai CIOBANU**Institutul de Chimie*

S-a studiat dinamica adsorbției ionilor de stronțiu din soluții apoase pe cărbunele activ CAN-7 concentrat la diferite lungimi ale stratului de lucru al coloanei cu adsorbant și la diferite viteze de filtrare a soluției.

În baza curbelor de străpungere a ionilor de stronțiu din soluții apoase pe cărbunele activ CAN-7 la viteza de filtrare a soluției 10 mL/min, s-a determinat: lungimea stratului de lucru al coloanei cu adsorbant, lungimea stratului inactiv, viteza de mișcare a frontului adsorbțional și timpul de parcurs al soluției cu adsorbat prin stratul de lucru al adsorbantului.

**Cuvinte-cheie:** cărbune activ, adsorbție, soluții apoase, condiții dinamice.

**DYNAMICS OF Sr<sup>2+</sup> ION ABSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON ACTIVATED CARBON CAN-7**

The dynamics of adsorption of strontium ions from aqueous solutions was studied on concentrated solutions of CAN-7 activated carbon, at different lengths of the adsorbent column working layer and at different solution filtration rates.

The following parameters were determined based on the breakthrough curves of strontium ions from aqueous solutions on CAN-7 activated carbon at the solution filtration rate of 10mL / min: (i) the length of the working layer of the adsorbent column(ii), the length of the inactive layer (iii), the speed of movement of the adsorbent front, and (iv) the travel time of the adsorbate carrying solution through the working layer of the adsorbent.

**Keywords:** activated carbon, adsorption, aqueous solutions, dynamic conditions.

**Introducere**

Una dintre metodele eficiente de îndepărtare a ionilor de Sr<sup>2+</sup> din apele de profunzime este metoda adsorbțională cu utilizarea cărbunilor activi.

Cărbunii activi, în scopul aplicării lor la potabilizarea apelor, se utilizează, de regulă, în coloane de adsorbție, în condiții dinamice.

În literatura de specialitate sunt insuficiente lucrări ce ar reflecta rezultatele cercetărilor științifice axate pe adsorbția ionilor de stronțiu din soluții apoase, în condiții dinamice [1,2]. Adsorbția ionilor de Sr<sup>2+</sup> în condiții statice din soluții apoase pe diferite tipuri de adsorbanti este relativ bine reflectată în diverse publicații [3-10].

Curbele de străpungere a ionilor de stronțiu pe zeolitul sintetic A-X, la diferite lungimi ale stratului de adsorbant, au arătat că odată cu mărirea lungimii stratului de adsorbant concentrația de străpungere a ionilor de stronțiu crește, la aceeași viteză de filtrare (3,12 mL/min). Odată cu creșterea vitezei de filtrare a soluției ce conține ioni de stronțiu (5,0 mL/min), la aceleași lungimi ale stratului de adsorbant, concentrațiile de străpungere a ionilor de stronțiu descresc [1].

Curbele de străpungere a ionilor de stronțiu la diferite concentrații inițiale sunt prezentate pe un adsorbant nou elaborat, fără a fi însă precizată natura acestuia [2].

Scopul actualei lucrări constă în evaluarea îndepărtării eficiente din soluții apoase a ionilor de stronțiu, în condiții dinamice, utilizând cărbunele activ CAN-7.

**Material și metode**

Cărbunele activ CAN-7 a fost obținut prin metoda chimică, prin tratare cu acid ortofosforic la anumite temperaturi [11].

N.A. Șilov a propus ecuația în conformitate cu care timpul efectului directiv al stratului de strapungere este funcție liniară de lungimea stratului de adsorbție:

$$\tau_{\text{str}} = kL - \tau_0,$$

în care: k – coeficientul efectului directiv al stratului de adsorbție, care arată timpul în care stratul de adsorbant cu grosimea de 1 cm reține adsorbatul până la concentrația necesară în regim staționar;

L – lungimea stratului adsorbțional;

$\tau_0$  – pierderea timpului efectului directiv al stratului de adsorbție.

Timpul de parcurs al soluției cu adsorbat prin stratul de lucru al adsorbantului „ $\tau_m$ ” se calculează utilizând ecuația:

$$\tau_m = \frac{L_0}{U} = 2,39 \text{ min,}$$

în care:

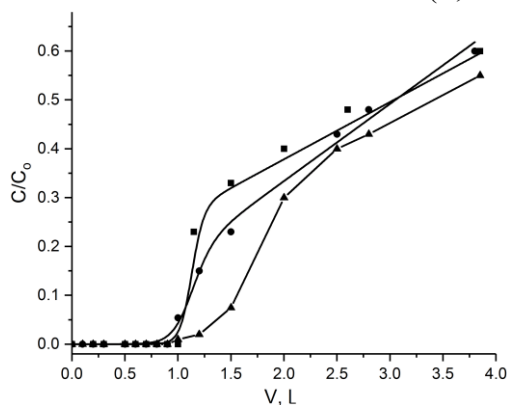
$L_0$  – lungimea stratului de lucru al coloanei;

$U$  – viteza de mișcare a frontului adsorbțional.

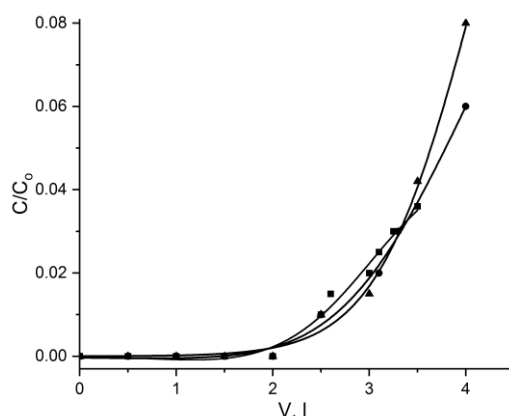
Izoterma de adsorbție a ionilor de stronțiu din soluții apoase pe cărbunele activ CAN-7 a fost măsurată atât la concentrații mici de echilibru, cât și la concentrații mai mari. Frația cărbunelui activ CAN-7 utilizată a fost de 2,0-3,0 mm. Dimensiunile coloanei fiind: înălțimea – 31 cm, diametrul ei – 1,8 cm. Concentrația inițială a ionilor de stronțiu în apă a fost de 43 mg/L. Concentrațiile de străpungere a ionilor de  $\text{Sr}^{2+}$  au fost determinate prin metoda absorbției atomice la spectrofotometrul AAS-1.

### Rezultate și discuții

În figurile 1 și 2 sunt prezentate curbele de străpungere a ionilor de stronțiu din soluții apoase pe cărbunele activ CAN-7 în funcție de lungimea stratului de adsorbant în coloană ( $L$ ,mm) [12].



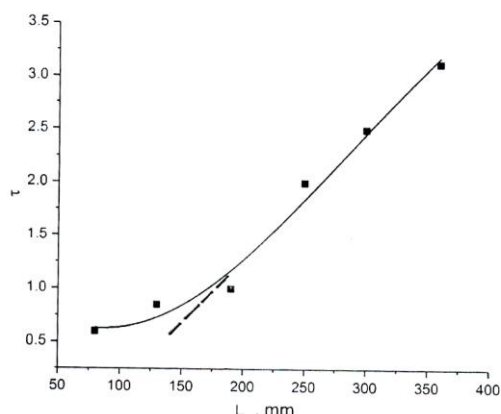
**Fig.1.** Curbele de străpungere a ionilor de  $\text{Sr}^{2+}$  din soluții apoase pe cărbunele activ CAN-7. Vfiltrare –10 mL/min.  $L= 80$  mm (■),  $L= 130$  mm (●),  $L= 190$  mm (▲)[12].



**Fig.2.** Curbele de străpungere a ionilor de  $\text{Sr}^{2+}$  din soluții apoase pe cărbunele activ CAN-7. Vfiltrare – 10 mL/min.  $L= 250$  mm (■),  $L= 300$  mm (●),  $L= 360$  mm (▲)[12].

Pentru argumentarea științifică a schemelor tehnologice de imobilizare a ionilor metalelor grele în condiții dinamice de adsorbție este necesar parametrul „timpul efectului directiv al stratului de strapungere”.

În baza datelor din figurile 1 și 2, luând în considerare concentrațiile de străpungere a ionilor de  $\text{Sr}^{2+}$ , în Figura 3 este prezentată dependența pierderii timpului efectului directiv al stratului de adsorbție ( $\tau$ ) de lungimea stratului adsorbțional ( $L$ ,mm) [12].



**Fig.3.** Dependenta pierderii efectului directiv al stratului de adsorbție ( $\tau$ ,min) de lungimea stratului adsorbțional (L,mm).

Din datele prezentate în Figura 3 determinăm lungimea stratului de lucru al coloanei cu cărbune activ CAN-7 ( $L_0$ ), care numeric este egală cu valoarea lungimii stratului de adsorbant în punctul de trecere a curbei în linie dreaptă și este egală cu 185 mm.

De reținut că N.A. Șilov a utilizat un model oarecum simplificat, în care se presupunea că soluția se filtrează prin toate secțiunile filtrului de adsorbție cu una și aceeași viteză, iar stratul cu adsorbant este compus din granule cu aceleași dimensiuni și structură, aranjate cu aceeași densitate în tot volumul. În aceste condiții, la o egală distanță de începutul stratului adsorbțional, concentrația soluției este una și aceeași în toate secțiunile planare ale filtrului. De aceea, pentru analiza dinamicii adsorbției substanței din soluție, la aceste prevederi, este suficient de a cerceta cum se repartizează substanța ce se adsoarbe longitudinal stratului adsorbțional și cum se micșorează concentrația ei în flux în direcția mișcării lui.

Viteza de mișcare a frontului adsorbțional „u” este invers proporțională cu coeficientul efectului directiv al stratului de adsorbție „k”. Coeficientul „k” este egal cu tangenta unghiului dreptei (Fig.3) trase în intervalul lungimilor stratului de adsorbție L – 185-360 mm. Valoarea lui este de 0,0129 min/mm.

Valoarea „ $\tau_0$ ” se determină prin prelungirea dreptei, care întretaie axa ordonatei. Ea este egală cu 102 sec. Valoarea „ $\tau_0$ ” este cauzată de faptul că în momentul  $\tau_{str}$  adsorbantul este scos din lucru, deși o parte din stratul „ $L_0$ ” este departe de saturație și mai poate lucra, firește, la o mai mică viteză de filtrare a soluției cu adsorbat.

Formarea stratului adsorbțional de lucru ( $L_0$ ) depinde în primul rând de coeficientul de difuziune a ionilor de stronțiu în structura poroasă a cărbunelui activ CAN-7. Din datele prezentate în Figura 3 determinăm valoarea lungimii stratului inactiv ( $L_{in}$ ), care este egală cu 115 mm. Cota-parte a stratului inactiv din stratul adsorbțional de lucru al cărbunelui activ CAN-7( $L_0$ ) este destul de mare. Acest rezultat poate fi explicat, probabil, reieșind din structura poroasă a cărbunelui activ CAN-7. În Tabelul 1 sunt prezentați parametrii de structură a cărbunelui activ CAN-7 [10].

**Tabelul 1**

**Parametrii de structură a cărbunelui activ CAN-7**

Mostra de cărbune activ	$W_{01}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$W_{02}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$E_{01}$ , $\text{kJ/mol}$	$E_{02}$ , $\text{kJ/mol}$	$X_{01}$ , $\text{nm}$	$X_{02}$ , $\text{nm}$	$V_s$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{me}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$S_{me}$ , $\text{m}^2/\text{g}$
CAN-7	0,24	0,16	15,72	6,49	0,64	1,54	0,64	0,24	210

Suprafața specifică a cărbunelui activ CAN-7 este egală cu 725  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Viteza procesului adsorbțional depinde de difuzia moleculelor din volumul soluției la interfață (difuzie externă), de migrația longitudinală pe suprafață (difuzie pe suprafață) și de difuzia în porii adsorbantului (difuzie internă). Difuzia în porii adsorbantului decurge mult mai lent decât pe suprafața deschisă a acestuia [13].

În Tabelul 2 sunt prezentați parametrii de structură a cărbunelui activ CAN-8 [10].

Tabelul 2

Parametrii de structură a cărbunelui activ CAN-8

Mostra de cărbune activ	$W_0, \text{cm}^3/\text{g}$	$E_0, \text{J/mol}$	$X_0, \text{nm}$	$V_s, \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{me}, \text{cm}^3/\text{g}$	$S_{me}, \text{m}^2/\text{g}$
CAN-8	0,35	22,77	0,44	0,58	0,23	166

Suprafața specifică a cărbunelui activ CAN-8 este egală cu  $708 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Dacă facem comparația între parametrii de structură a cărbunilor activi CAN-7 și CAN-8 intacti, atunci observăm că diferența, în ceea ce privește porozitatea, nu este prea mare. Într-adevăr, volumul sumar al microporilor ( $W_{01}$  plus  $W_{02}$ ) pe CAN-7 este egal cu  $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ , iar pe CAN-8 – cu  $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Semilărgimea microporilor diferă semnificativ, și anume: pe CAN-7  $X_{01}$  este de  $0,64 \text{ nm}$ , iar pe CAN-8  $X_0$  este egală cu  $0,44 \text{ nm}$ . Dimensiunile microporilor fiind mai mici pe CAN-8 în comparație cu cărbunele activ CAN-7; probabil, și difuzia internă a ionilor de stronțiu va fi mai mică pe CAN-8. Acest lucru se va produce, dacă chimia suprafețelor acestor doi adsorbantți va fi aceeași, dar ea diferă semnificativ. Cărbunele activ CAN-7 a fost obținut din coji de nuci prin activare chimică cu acid ortofosforic, iar cărbunele activ CAN-8 a fost obținut tot din coji de nuci, dar prin activare cu vapori de apă. În rezultatul activării lor, pe suprafața acestor doi adsorbantți apar grupe funcționale diferite [10], care, de rând cu porozitatea diferită, modifică în definitiv timpul de formare a stratului adsorbțional de lucru ( $L_0$ ). Noi am luat în considerare doar dimensiunile microporilor mici, fiindcă anume în ei difuzia adsorbatului va fi mai mică și ea va determina întregul proces adsorbțional, de care depinde timpul de formare a stratului adsorbțional de lucru. Oxidarea cărbunelui activ CAN-8 cu peroxid de hidrogen modifică întrucâtva parametrii de structură a adsorbantului. Volumul microporilor se micșorează până la  $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ , iar semilărgimea microporilor crește până la  $0,52 \text{ nm}$ . Astfel, fără a lua în considerare chimia suprafeței cărbunilor activi CAN-7 și CAN-8 oxidat, difuzia internă pe CAN-8 va fi mai mare decât pe CAN-8 oxidat. Asupra difuziei interne va influența și natura grupelor funcționale, dar și repartiția lor în structura poroasă a adsorbantului. Poate fi și așa o situație, când interacțiunea ionilor de stronțiu cu grupele funcționale din structura poroasă (adsorbția lor) să blocheze întrucâtva intrarea în structura microporoasă, micșorând dimensiunile lor, conducând astfel la micșorarea difuziei interne și, ca rezultat, acest fenomen duce la creșterea timpului de formare a stratului adsorbțional de lucru. Astfel, timpul de formare a stratului adsorbțional de lucru ( $L_0$ ) al cărbunelui activ depinde de mai mulți factori și evaluarea fiecăruia dintre ei nu totdeauna este posibilă experimental, mai ales că nici până în prezent nu este cunoscută geometria porilor cărbunilor activi. Evaluarea timpului de formare a stratului adsorbțional de lucru pentru orice sistem adsorbțional este posibilă experimental în baza ecuației Șilov.

În ceea ce privește difuzia pe suprafață a ionilor de stronțiu pe cărbunele activ CAN-7, este greu de presupus că ea va determina întregul proces adsorbțional în dinamică, deoarece, cum am demonstrat anterior [10], adsorbția ionilor de stronțiu pe acest cărbune activ este nelocalizată. Dacă adsorbția în condiții statice a ionilor de stronțiu pe CAN-7 este nelocalizată, atunci ea va fi nelocalizată și în condiții dinamice, variind doar valoarea absolută a acesteia la diferite viteze de filtrare.

În procesele tehnologice de îndepărtare a diferitor poluanți din apele naturale, dar și reziduale, utilizând în acest scop cărbunii activi, este important ca valoarea lungimii stratului inactiv ( $L_{in}$ ) de adsorbție să fie cât mai mică. Doar în cazul în care coloana cu cărbune activ a lucrat eficient la o viteză de filtrare relativ mare și procesul tehnologic, în ansamblu, necesită utilizarea lui la viteze de filtrare mai mici (pentru a utiliza la maximum capacitatea adsorbțională a cărbunelui parțial uzat), este oarecum justificată valoarea relativ mare a lungimii stratului inactiv la prima etapă de potabilizare ori purificare, dacă este vorba de apele reziduale. Asemenea situații apar atunci, de exemplu, când cărbunele activ este utilizat pentru îndepărtarea din apele reziduale de la fabricile textile a substanțelor tensioactive anionice. La prima etapă de tratare cu succes se utilizează metoda flotării, iar substanțele tensioactive rămase în apa supusă tratării sunt filtrate prin filtru cu cărbune activ la o anumită viteză de filtrare. Flotocondensatul, obținut în urma procesului de flotare, este filtrat prin aceeași coloană cu cărbune activ ce este parțial uzat. Important aici este ca viteza de filtrare a flotocondensatului să fie mai mică decât la prima etapă, pentru a utiliza la maximum capacitatea adsorbțională a adsorbantului utilizat.

Astfel, pentru a evalua capacitatea adsorbțională a cărbunelui activ față de poluantul ce urmează a fi îndepărtat din apele de profunzime, în condiții dinamice, trebuie ca viteza de filtrare să fie cât mai mică posibil, cât mai mică lungimea stratului inactiv și mai mic timpul de formare a stratului adsorbțional de lucru. Acești parametri depind în mare măsură de chimia suprafeței cărbunelui activ, dar și de porozitatea (microporozitatea) adsorbantului.

În timpul lucrului doar a unei singure coloane adsorbționale procesul se termină după străpungerea în filtrat a substanței adsorbite. În acest caz, stratul de lucru al adsorbantului ( $L_0$ ) se află la ieșirea din filtrul adsorbțional la terminarea stratului. Cantitatea de adsorbant neutilizată ( $LinS$ ), în care  $S$  este suprafața secțiunii filtrului, va depinde, probabil, de lungimea stratului de lucru și de profilul frontului adsorbțional [14]. Valoarea adsorbției specifice ( $a_0$ ) se atinge doar pe porțiunea stratului  $L-L_0$ , iar raportul  $\frac{L-Lin}{L}$  caracterizează cota-parte din capacitatea adsorbțională a filtrului [14]. La lunjimi mari ale stratului, atunci când  $L-Lin \gg Lin$ , raportul  $\frac{L-Lin}{L}$  se apropie de unu și cota-parte a adsorbantului inactiv la cantitatea totală de adsorbant în coloană devine neglijabil de mică. De regulă, lungimea coloanei trebuie să se limiteze la valori cuprinse între 2,5 și 4 m.

### Concluzii

1. Îndepărtarea eficientă din apele subterane a ionilor de stronțiu, utilizând cărbunele activ CAN-7, în condiții dinamice, a fost evaluată prin calcularea lungimii stratului de lucru al coloanei cu cărbune activ CAN-7, vitezei de mișcare a frontului adsorbțional, timpului de parcurs al soluției cu adsorbant prin stratul de lucru al adsorbantului și a lungimii stratului inactiv.
2. Rezultatele obținute au arătat că adsorbția ionilor de stronțiu depinde de coeficientul de difuziune a ionilor de stronțiu în structura poroasă a cărbunelui activ CAN-7 și de chimia suprafeței cărbunelui activ utilizat în procesul de cercetare.
3. S-a analizat posibilitatea măririi stratului de lucru al coloanei cu cărbune activ și posibilitatea micșorării stratului inactiv al acesteia.

### Referințe:

1. Mohamed-Ibrahim El-Dessouky, Mohamed-Ragheb El-Naggar, Khalid-Mohamed Abd El-Rahman, Ahmed-Mohamed El-Kamash. Thermodynamic and Fixed Bed Studies for the Removal of  $Cs^+$  and  $Sr^{2+}$  Ions from Aqueous Solutions Using Fly Ash Based NaA-X Zeolite Blend. In: *International Journal of environmental engineering science*, 2011, vol.2, no16, p.117-134.
2. Yuko Kani, Takashi Asano, Shin Tamata. *A New Adsorbent for Simultaneous Removal of Cesium and Strontium*. WM2014 Conference, March 2-6, 2014, Phoenix, Arizona, USA, p.1-6.
3. ZHANG, A.Y., WEI, Y.Z., KUMAGAI, M. Synthesis of a Novel Macroporous Silica-Based Polymeric Material Containing 4, 4', (5')-Di(Tert-Butylcyclohexano)-18-Crown-6 Functional Group and Its Adsorption Mechanism for Strontium. In: *Reactive and Functional Polymers*, 2004, vol.61, no.2, p.191-202. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2004.05.004
4. CHEGROUCHE, S., MELLAH, A., BARKAT, M. Removal of Strontium from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon: Kinetic and Thermodynamic Studies. In: *Desalination*, 2009, vol.235, no.1-3, p.306-318. DOI:10.1016/j.desal.2008.01.018
5. MOON, J.-K., JUNG, C.-H., LEE, E.-H., KIM, H.-T., SHUL, Y.-G. Preparation of PAN-Zeolite 4A Composite Ion S. YUSAN ET AL. Copyright © 2011 SciRes. WJNST 12 Exchanger and Its Uptake Behavior for Sr and Cs Ions in Acid Solution. In: *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2002, vol.19, no.5, p.838-842. DOI:10.1007/BF02706978
6. HASANY, S.M., CHANDHARY, M.H. Adsorption Studies of Strontium on Manganese Dioxide from Aqueous Solutions. In: *International Journal of Applied. Radiation Isotopes*, 1981, vol.32, no.12, p.899-904. DOI:10.1016/0020-708X(81)90076-4
7. SHAWABKEH, R.A., ROCKSTRAW, D.A., BHADA, R.K. Copper and Strontium Adsorption by a Novel Carbon Material Manufactured from Pecan Shells. In: *Carbon*, 2002, vol.40, no.5, p.781-786. DOI:10.1016/S0008-6223(01)00198-1
8. YAVARI, R., HUANG, Y.D., MOSTOFIZADEH, A. Sorption of Strontium Ions from Aqueous Solutions by Oxidized Multiwall Carbon Nanotubes. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2010, vol.285, no.3, p.703-710. DOI:10.1007/s10967-010-0600-y

9. WANG, M., XU, L., PENG, J., ZHAI, M., LI, J., WEI, G. Adsorption and Desorption of Sr(II) Ions in the Gels Based on Polysaccharide Derivates. In: *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol.171, no.1-3, p.820-826. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.06.071
10. DUCA, Gh., CIOBANU, M., LUPAȘCU, T., POVAR, I. Adsorption of strontium ions from aqueous solutions on nut shells activated carbons. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2018, vol.13, no.2, p.69-73.
11. CIOBANU, M., BOȚAN, V., LUPAȘCU, T., MITINA, T., RUSU, M. Adsorption of Strontium ions from water on modified activated carbons. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2016, vol.11, no.2, p.26-33.
12. CIOBANU, M., LUPAȘCU, T., MITINA, T., POVAR, I. Adsorption of Sr<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions on the activated carbon CAN-7 under dynamic conditions. In: *International symposium "The environment and the industry"* SIMI 2018, Proceeding book.p.23-29. DOI: <http://doi.org/10.21698/simi.2018.fp02>
13. КНУНЬЯНЦ, И.Л. *Краткая химическая энциклопедия*. Том1. Москва, 1961, с.46.
14. КОГАНОВСКИЙ, А.М., КЛИМЕНКО, Н.А., ЛЕВЧЕНКО, Т.М., РОДА, И.Г. *Адсорбция органических веществ из воды*. Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, 1990, 256 с.

*Notă: Această cercetare a fost realizată în cadrul proiectului instituțional DISTOX, cifra 20.80009.7007.21*

**Date despre autori:**

**Tudor LUPAȘCU**, academician, doctor habilitat în chimie, profesor cercetător, Institutul de Chimie.

**Mihai CIOBANU**, doctor habilitat în chimie, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie.

**Email:** mihai\_ciobanu2002@yahoo.co.uk

*Prezentat la 02.02.2021*