

Marta Repelewicz, Jan Aleksander Zdenkowski

Badania skuteczności usuwania benzenu i chloroformu na sorbentach mineralnych z roztworów wodnych

Surowe i modyfikowane adsorbenty naturalne, w tym ziemia krzemionkowa, ziemia bentonitowa i zwietrzliny bazaltowe [1], mogą być stosowane w procesach oczyszczania wody [2,3], ścieków [4,5] i powietrza [6,7] oraz w różnych technologiach przemysłowych jako nośniki lub katalizatory. Wynika to z ich specyficznych własności powierzchniowych, sorpcyjnych i jonowymiennych. Tylko nieliczne, surowe, ziemi naturalne nadają się do zastosowania jako sorbenty lub nośniki. W większości przypadków w celu polepszenia ich zdolności sorpcyjnych i wytrzymałości mechanicznej poddawane są modyfikacji kwasowej, zasadowej, solami lub/ oraz obróbce termicznej. Przez odpowiednio sterowaną obróbkę chemiczną i termiczną można doprowadzić do korzystnych zmian ich składu chemicznego oraz struktury powierzchni [8,9].

Spośród minerałów ilastych występujących w Polsce, w przeszłości zastosowanie znalazła ziemia bentonitowa z Milowic i ziemia krzemionkowa z Piotrowic. Potencjalnie duże możliwości zastosowania ma zwietrzlina bazaltowa z miejscowości Dunino koło Legnicy, której złoża oszacowano na 10 mln m³ [1]. Zwietrzlina bazaltowa Dunino zawiera hydrohaloizyt i haloizyt, krystaliczne minerały z grupy kaolinitu. Hydrohaloizyt o wzorze Al₄[Si₄O₁₀](OH)₈·4H₂O zawiera cztery cząsteczki wody, które tworzą warstwę monomolekularną między pakietami a odległości między płaszczyznami podstawowymi wynoszą 1,01 nm [10]. Dobre właściwości adsorpcyjne modyfikowanej zwietrzliny haloizytowej Dunino wykazano w procesach regeneracji olejów mineralnych, związane z wielofunkcyjnym charakterem powierzchni, składem surowca oraz sposobem preparatyki [11].

Celem pracy było zbadanie skuteczności adsorpcji benzenu i chloroformu z roztworów wodnych na adsorbentach otrzymanych ze zwietrzliny bazaltowej Dunino. Benzen i chloroform są dobrze rozpuszczalne w wodzie oraz wykazują toksyczne działanie na żywe organizmy i dlatego ich najwyższe dopuszczalne stężenia w wodach i ściekach są na poziomie mg/m³.

Część doświadczalna

W pracy zastosowano naturalną zwietrzelinę bazaltową Dunino o symbolu D, którą poddano modyfikacji chemicznej wodą i kwasem siarkowym(VI). Otrzymano cztery preparaty o symbolach D_w (po modyfikacji wodą i suszeniu) oraz D₂₀, D₆₀ i D_{20/60} (po aktywacji kwasem siarkowym, suszeniu i prażeniu). Sposób postępowania przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Warunki modyfikacji zwietrzliny bazaltowej Dunino

Symbol sorbentu	Aktywacja chemiczna				Aktywacja termiczna	
	czynnik aktywujący	stężenie % wag.	temp. K	czas min	temp. K	czas min
D _w	H ₂ O	–	–	–	–	–
D ₂₀	H ₂ SO ₄	20	373	180	673	240
D ₆₀	H ₂ SO ₄	60	373	60	673	240
D _{20/60}	H ₂ SO ₄	20	313	40	673	240
		60	393	60	–	–

Poniżej przykładowo przedstawiono szczegółowy opis preparatyki wraz z bilansem masowym próbki Dunino o symbolu D_{20/60} [12]:

- rozdrabnianie do uziarnienia wyjściowego 0,30±0,75 mm; gęstość nasypowa 0,93 g/cm³,
- aktywacja wstępna (I) 40 min w temperaturze 313 K, 2000 g (0,30±0,75 mm) + 2150 g kwasu (20% H₂SO₄),
- dekantacja kwasu, przemycie wodą destylowaną i suszenie przez 6 godz. w temperaturze 383 K; uzyskano 840 g preparatu o uziarnieniu 0,25±0,75 mm i gęstości nasypowej 0,84 g/cm³,
- aktywacja (II) 1 godz. w temperaturze 393 K, 840 g preparatu + 2100 g kwasu (60% H₂SO₄),
- dekantacja kwasu, przemycie i suszenie przez 6 godz. w temperaturze 383 K; uzyskano 385 g preparatu o uziarnieniu 0,25±0,75 mm i gęstości nasypowej 0,48 g/cm³,
- prażenie w piecu sylitowym przez 4 godz. w temperaturze 673 K; uzyskano 340 g preparatu D_{20/60} o uziarnieniu 0,25±0,60 mm i gęstości nasypowej 0,43 g/cm³, co stanowiło 17% masy wyjściowej.

Jako sorbenty odniesienia zastosowano handlowy węgiel aktywny WN (Gryfskand, Hajnówka) oraz adsorbent mineralny Sa (produkcji USA).

Dla badanych adsorbentów wyznaczono parametry struktury porowatej, takie jak powierzchnię właściwą (S) metodą BET [13], gęstość rzeczywistą (d_r) metodą piknometryczną w obecności toluenu jako czynnika zwilżającego oraz gęstość pozorną (d_p) metodą opisaną w pracy [14].

Na podstawie parametrów struktury porowatej obliczono całkowitą objętość porów (V_c, cm³/g), porowatość (P, %) oraz średni promień porów (r, nm) korzystając ze wzorów:

$$V_c = \frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_r} \quad (1)$$

$$P = (d_r - d_p)/d_r \quad (2)$$

$$r = 2V_c/S \quad (3)$$

Otrzymane wartości parametrów struktury porowatej sorbentów zebrano w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry struktury porowatej sorbentów (frakcje 0,25+0,60 mm)

Symbol sorbentu	S m ² /g	d _r g/cm ³	d _p g/cm ³	V _g cm ³ /g	P %	r nm	Gęstość nasypowa g/cm ³
D	69	2,45	1,83	0,14	25,3	3,7	0,93
D _w	59	2,68	1,67	0,23	37,7	7,8	0,86
D ₂₀	156	2,71	1,61	0,25	40,6	3,2	0,81
D ₆₀	193	2,55	1,35	0,35	47,1	3,6	0,72
D _{20/60}	252	2,19	0,83	0,75	62,1	6,0	0,43
WN	911	2,06	0,63	1,10	69,0	2,4	0,49
Sa	529	1,20	0,42	1,55	65,0	5,9	0,84

Dla wybranych adsorbentów wyznaczono niskotemperaturowe (77 K) izotermę adsorpcji azotu za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross, USA). Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry struktury porowatej sorbentów wyznaczone metodą niskotemperaturowej (77 K) adsorpcji azotu

Symbol sorbentu	S _{BET} m ² /g	S _{mi} m ² /g	S _{me} m ² /g	V _{mi} cm ³ /g	V _g cm ³ /g
D _w [15]	160	0	180	0	0,32
D _{20/60} [15]	217	18,4	250	0	0,53
WN [16]	790	443	35	0,34	0,40
Sa [15]	375	265	89	0,13	0,42

S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET w przedziale ciśnień względnych p/p₀=0,02+0,20

V_{mi}, S_{mi}, S_{me} – odpowiednio objętość mikroporów oraz powierzchnia właściwa

mikro- i mezoporów wyznaczone metodą a_s w przedziale a_s=1,0+2,0

V_c – całkowita objętość porów wyznaczona dla p/p₀=0,99

Badania właściwości adsorpcyjnych przeprowadzono metodami statyczną i dynamiczną. W metodzie statycznej nawagę sorbentu zalano roztworem benzenu lub chloroformu o znanym stężeniu, wytrząsano przez 4 godz., a następnie pozostawiano na 24 godz. Ten sam sposób zastosowano dla prób bez sorbentów (ślepe próby), uwzględniając straty benzenu lub chloroformu w wyniku parowania lub adhezji do szklanych ścianek kolbek, strzykawek i innych naczyń laboratoryjnych. W metodzie statycznej stężenie początkowe benzenu zmniejszało się w granicach 1,7+924,5 g/m³, a chloroformu w zakresie 2,4+310 g/m³. Wyniki przedstawiono na rysunkach 1–4.

Badania adsorpcji metodą dynamiczną przeprowadzono przepuszczając roztwory wodne benzenu lub chloroformu przez kolumny szklane ze spiekami (objętość sorbentów wynosiła 20 cm³), czas kontaktu roztworu z adsorbentem utrzymywano w zakresie 220+240 s. W określonych odstępach czasu pobrano do analizy próbki roztworów po przejściu przez kolumnę. Wyniki przedstawiono na rysunkach 5–6.

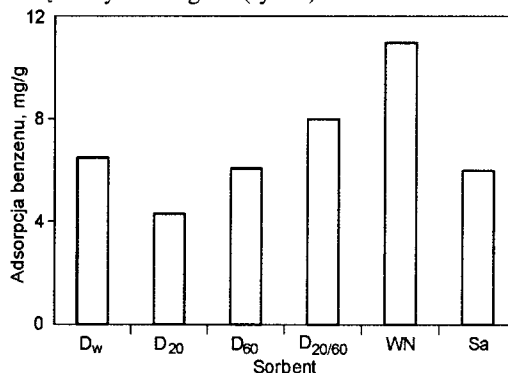
Stężenia benzenu przed i po adsorpcji oznaczono metodą chromatografii gazowej, stosując detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Kolumna (dł. 3 m, śr. 0,004 m) była wypełniona glikolem polietylenowym naniesionym na Chromosorb WAW (60/80 mesh). Stężenia chloroformu przed i po adsorpcji oznaczono metodą chromatografii gazowej, stosując detektor wychwytu elektronów (ECD). Kolumna (dł. 3 m, śr. 0,004 m) była wypełniona SE-54 naniesionym na Chromosorb WAW (60/80 mesh).

Dyskusja wyników

Modyfikacja wodą i jednoetapowa lub dwuetapowa aktywacja 20% i/lub 60% kwasem siarkowym(VI) spowodowała znaczące zmiany struktury porowatej zwietrzliny bazaltowej (tab. 2). Dla przykładu, całkowita objętość porów (V_c) wzrosła pięciokrotnie, tj. od 0,14 cm³/g, dla surowej zwietrzliny (D), do 0,75 cm³/g dla preparatu D_{20/60}, a powierzchnia właściwa wzrosła od 69 m²/g, dla D, poprzez 156 m²/g dla D₂₀ do 252 m²/g dla D_{20/60}. Gęstość nasypowa sorbentu obniżyła się od 0,93 g/cm³ dla surowej zwietrzliny (D) do 0,43 g/cm³ dla preparatu D_{20/60}.

Wyniki pomiarów niskotemperaturowej adsorpcji azotu (tab. 3) wykazały na podstawie obliczeń [15], że zmodyfikowane preparaty D_w i D_{20/60} charakteryzowały się dobrze rozwiniętą strukturą mezoporowatą, natomiast w ogóle nie zawierały mikroporów, to jest porów o średnicy <2 nm.

W pierwszym etapie badań przeprowadzono adsorpcję benzenu metodą statyczną dla badanych adsorbentów przy stężeniu początkowym 208 g/m³ (rys. 1).

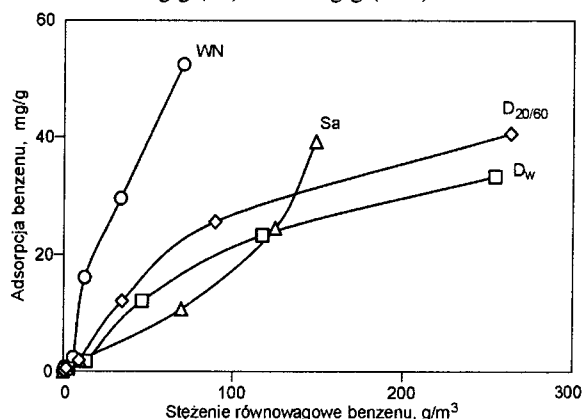


Rys. 1. Adsorpcja benzenu metodą statyczną (C₀=208 g/m³)

Badane sorbenty można ułożyć w następujący szereg, zgodnie z ich właściwościami adsorpcyjnymi:

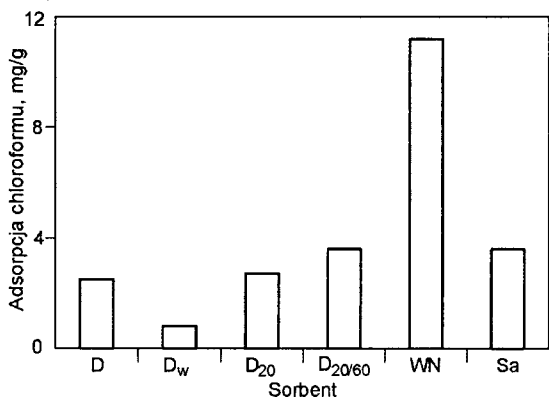
$$D_{20} < D_{60} \approx Sa < D_w < D_{20/60} < WN \quad (4)$$

Do dalszych badań wybrano dwa modyfikaty Dunino, tj. D_w i D_{20/60} oraz sorbenty WN i Sa. Izotermę adsorpcji benzenu dla tych preparatów (rys. 2), w zakresie stężeń wyjściowych 1,7+924,5 g/m³, wykazały podobny przebieg, zbliżając się do stanu wysycenia. Inny przebieg, obrazujący stan niewysycenia, miały izotermę adsorpcji benzenu na sorbentach WN i Sa. Wartości adsorpcji dla stężenia wyjściowego benzenu 282,4 g/m³ dla badanych sorbentów mieściły się w przedziale od 10,6 mg/g (Sa) do 16 mg/g (WN).

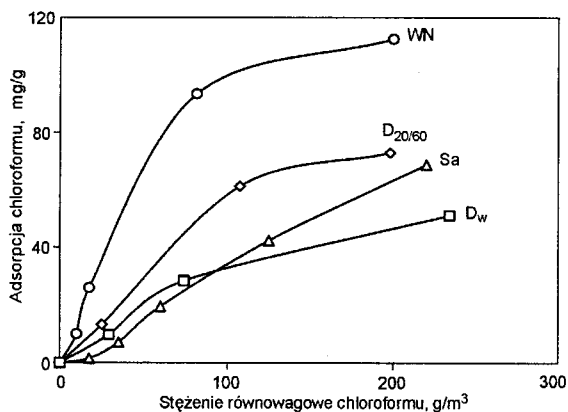


Rys. 2. Izotermę adsorpcji benzenu (C₀=1,7+924,5 g/m³)

Adsorpcja chloroformu na sorbencie WN w zakresie stężeń początkowych $2,4\text{--}310\text{ g/m}^3$ (rys. 3 i 4) była znacznie większa, w porównaniu z adsorpcją na preparatach Sa, Dw i D_{20/60}. Wartości adsorpcji dla stężenia wyjściowego chloroformu 150 g/m^3 mieściły się w przedziale od 20 mg/g (D_w) do 93 mg/g (WN).



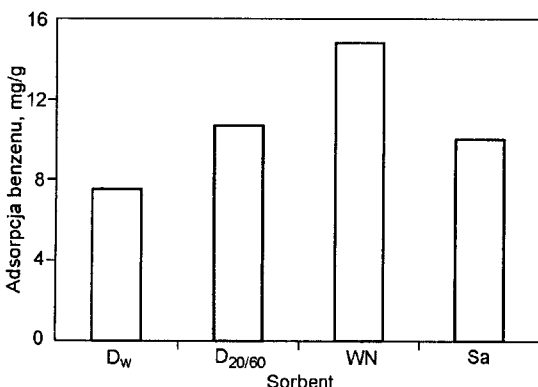
Rys. 3. Adsorpcja chloroformu metodą statyczną (C₀=24,0 g/m³)



Rys. 4. Izotermi adsorpcji chloroformu (C₀=2,4+310 g/m³)

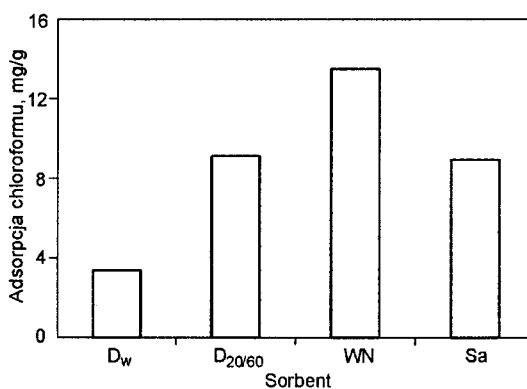
Zdolność adsorpcji benzenu wyznaczona metodą dynamiczną (rys. 5) dla stężenia wyjściowego $50,5\text{ g/m}^3$ po przepuszczeniu przez kolumnę $2,75\text{ dm}^3$ roztworu zmieniała się zgodnie z szeregiem:

$$D_w < D_{20/60} \approx Sa < WN \quad (5)$$



Rys. 5. Adsorpcja benzenu metodą dynamiczną (C₀=50,5 g/m³)

Dla chloroformu (rys. 6) otrzymano identyczną kolejność dla stężenia wyjściowego $123,4\text{ g/m}^3$ po przepuszczeniu przez kolumnę $2,75\text{ dm}^3$ roztworu.



Rys. 6. Adsorpcja chloroformu metodą dynamiczną (C₀=123,4 g/m³)

Otrzymane wyniki wskazują, że zastosowany w pracy sposób modyfikacji zwierzeliny bazaltowej Dunino miał korzystny wpływ na strukturę powierzchni, w tym na zwiększenie powierzchni właściwej i całkowitej objętości porów. Adsorpcja benzenu i chloroformu na zmodyfikowanych adsorbentach Dunino była porównywalna z adsorpcją na handlowym, mineralnym sorbencie Sa.

Podsumowanie

Wyniki pomiarów niskotemperaturowej adsorpcji azotu wykazały, że modyfikaty Dunino można zaliczyć do grupy adsorbentów mezoporowatych, sorbent WN do mikroporowatych, zaś sorbent Sa miał strukturę mieszaną. Wartość adsorpcji benzenu i chloroformu na adsorbentach Dunino była porównywalna z adsorpcją na handlowym, mineralnym adsorbencie Sa i znacznie mniejsza niż na węglu aktywnym WN.

LITERATURA

1. M. RUTKOWSKI, E. BERAN: Przegląd możliwości wykorzystania krajowych zwierzelin halozytowych. Mat. „I Kongres Technologii Chemicznej”, Szczecin 1995, ss. 568–572.
2. E. BOJEMUELLER, A. NENNEMANN, G. LAGALY: Enhanced pesticide by thermally modified bentonites. Appl. Clay Sci. 2001, Vol. 18, pp. 277–284.
3. S.Y. LEE, S.J. KIM: Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite. Appl. Clay Sci. 2002, Vol. 22, pp. 55–63.
4. Y.I. TARASEVICH, G.M. KLIMOWA: Complex-forming adsorbents based on kaolinite, aluminium oxide and polyphosphates for the extraction and concentration of heavy metal ions from water solutions. Appl. Clay Sci., 2001, Vol. 19, pp. 95–101.
5. S.-M. KOH, J.B. DIXON: Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. Appl. Clay Sci., 2001, Vol. 18, pp. 111–122.
6. P. SŁOMKIEWICZ, J.A. ZDENKOWSKI: Preparation of mineral sorbents for sorption of ethers vapour from the air. Conf. Proc. "Air Protection in Theory & Applications", Szczyrk 2000, pp. 207–219.
7. E. DRĄG, M. RUTKOWSKI: Pozyskiwanie zeolitów z krajowych minerałów ilastych. Mat. „I Kongres Technologii Chemicznej”, Szczecin 1995, ss. 522–525.
8. A. GIERAK: Preparation of carbon and carbon-mineral adsorbents and their application in technique, environmental protection and chemical analysis. Polish J. Env. Stud., 1997, Vol. 6, pp. 5–15.

9. A. KRZYŻANOWSKI, M. ŻYŁA: Wpływ pirolizy na własności sorpcyjne i strukturę porowatą organomontmorillonitów. *Chemia Stosowana*, 1986, Vol. 3, ss. 341–352.
10. L. STOCH: *Minerały ilaste*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1974.
11. E. BERAN: Modyfikacja właściwości sorpcyjnych granulowanych sorbentów przeznaczonych do regeneracji olejów. *Przem. Chem.*, 1994, Vol. 73, ss. 388–390.
12. J.A. ZDENKOWSKI: Opracowanie nośnika katalizatora procesu oksychlorowania etenu na bazie krajowych ziem naturalnych. Praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków 1984 (praca nie publikowana).
13. A.L. KLIACZKO-GURWICZ: Uproszczonyj metod opredelenija powierzchni po adsorpcji wozducha. *Izw. AN SSSR*, 1961, (10), ss.1884–1886.
14. I. MUKHLYNOV, E. DOBKINA, V. DERYUZHKINA, V. SOROKO: *Catalyst Technology*. Wydawnictwo Mir, Moskwa 1974.
15. J. CHOMA, J.A. ZDENKOWSKI: Strukturalne i powierzchniowe właściwości wybranych adsorbentów mineralnych. *Ochrona Środowiska*, 2001, nr 4, ss. 5–8.
16. M. REPELEWICZ, J. CHOMA: Badanie fizykochemicznych właściwości chemicznie modyfikowanych węgla aktywnych. *Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemysł”*, Częstochowa–Ustroń 2004, ss. 43–55.

Repelewicz, M., Zdenkowski, J.A., Benzene and Trichloromethane Adsorption on Mineral Adsorbents from Aqueous Solutions. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 1, pp. 7–10.

Abstract: Mineral adsorbents obtained by chemical (water and sulphuric acid) and thermal (calcination) treatment from detritus basalt Dunino (Poland) were studied. For the purpose of comparison, use was made of the active commercial carbon WN (Hajnówka, Poland) and the mineral commercial adsorbent Sa (USA). The results of low-temperature nitrogen adsorption isotherms have shown that Dunino mineral adsorbents possess a well developed mesoporous structure and no micropores.

Benzene and trichloromethane adsorption from aqueous solutions was carried out with the adsorbents in question by a static and dynamic method. The initial concentration of benzene ranged from 1.7 to 924.5 g/m³ and that of trichloromethane from 2.4 to 310 g/m³. Dunino mineral adsorbents possess an adsorption capacity with respect to benzene and trichloromethane which is almost the same as that of the mineral adsorbent Sa but their adsorptive properties are much poorer than those of the active carbon WN.

Keywords: Adsorption, benzene, trichloromethane, mineral sorbent.