



УДК 541

Регенерация глауконита, сорбировавшего фенол из модельных растворов

Вигдорович В.И.

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Цыганкова Л.Е., Акулов А.И.

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов

Поступила в редакцию 13.09.2011 г.

Аннотация

Изучена регенерация этилацетатом и бутилацетатом концентрата глауконита после сорбций им фенола из модельного водного раствора. Рассмотрено влияние природы растворителя, высоты слоя сорбента, температуры его термической обработки и трехкратного циклирования подачи органического растворителя на глубину регенерации глауконита.

Ключевые слова: глауконит, сорбция, фенол, регенерации, бутилацетат, этилацетат, температура прокаливания, высота слоя

Glauconite regeneration by ethyl acetate and butyl acetate after phenol sorption from model aqueous solution has been studied. Influence of the solvent nature, height of adsorbent layer, its thermal processing temperature and threefold cycling of organic solvent passing on the depth of glauconite regeneration has been considered.

Keywords: glauconite, sorption, phenol, regeneration, ethyl acetate, butyl acetate, temperature of burning, layer height

Введение

Ранее изучена сорбционная способность 95%-го концентрата глауконита ГБРТО по отношению к фенолу из его разбавленных водных растворов [1-4]. Показано, что посредством периодической стадийной [2] или непрерывной очистки [3, 4] в широком интервале линейных скоростей потока удастся сорбировать оксибензол более, чем на 99%. Существенную роль в глубине извлечения фенола играет рН среды, причем с повышением водородного показателя в интервале от 3 до 10 единиц рН сорбция систематически возрастает, а сорбционная способность C_6H_5OH глауконитом из слабо щелочного раствора превышает 54 мг/г (рН=10).

Регенерация сорбента в таких условиях приобретает важное значение, особенно, учитывая высокую токсичность оксибензола [5]. Несмотря на низкую стоимость глауконита, складировать отработавший сорбент представляется нецелесообразным в силу как токсичности фенола, так и его возможной высокой

летучести. Необходимо решить вопрос очистки сорбента посредством десорбции оксибензола и последующей утилизации того и другого.

Отметим, что ужесточение требований к содержанию токсичных веществ в отходах производства является неотложным условием документов федерального уровня, регулирующих ситуацию [6,7]. Вместе с тем, отмечается [8], что количество веществ 2-го класса опасности, к которым относится фенол, в выбросах и сбросах практически не уменьшается.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение возможности десорбции оксибензола из концентрата глауконита этил- и бутилацетатом и последующего использования сорбента.

Эксперимент

Фенол предварительно сорбировали 95%-ным концентратом глауконита (ТУ 2164-002-03029858-08) из модельного водного раствора с исходной концентрацией оксибензола 100 мг/л и $pH = 10$, пропуская его через адсорбер с линейной скоростью 0,3 м/ч и различной высотой слоя сорбента (0,5...5,0 см) в течение фиксированного времени. Эксперимент заканчивался с полным прекращением сорбции и составлял при изученных условиях порядка 24ч. Затем через адсорбер (его схема приведена в [3]) без предварительной обработки находящегося в нем сорбента, пропускали в течение часа этилацетат или бутилацетат с линейной скоростью 0,025 м/ч. Эту процедуру повторяли трижды. Зная количество фенола, поглощенного из модельного раствора, и его массу, перешедшую в результате десорбции в пропущенный через адсорбер растворитель, оценивали глубину извлечения C_6H_5OH из сорбента.

Затем через адсорбер вновь пропускали такой же модельный раствор фенола и повторно оценивали глубину сорбции оксибензола и сорбционную емкость концентрата глауконита. Последняя процедура проводилась без смены или какой-либо дополнительной обработки сорбента.

Содержание оксибензола в исходном модельном растворе до и после сорбции и его концентрацию в растворителях оценивали каждый час флюорометрическим методом (Флюорат 02-3м)[2]. Исследования проведены при комнатной температуре. Использован концентрат глауконита без предварительной термической обработки или подвергнутый ей в течение 20 минут при температурах $200^{\circ}C$ и $400^{\circ}C$.

Обсуждение результатов

На первом этапе работы исследовалось влияние различных факторов на десорбцию фенола с сорбента и переход его в растворители. Рассматривалось влияние высоты слоя концентрата глауконита, температуры его термической обработки, природы растворителя и стадийности его подачи в адсорбер.

Установлено, что в отсутствие предварительной термической обработки концентрата глауконита коэффициент извлечения фенола растворителями существенно снижается по мере роста высоты слоя сорбента (рис.1), хотя число активных центров возрастает пропорционально высоте (при неизменной величине сечения адсорбера).

Бутилацетат более эффективно поглощает фенол, чем этилацетат. Величина $\Delta\rho = \rho_б - \rho_э$, где нижние индексы «б» и «э» соответствуют бутил- и этилацетату,

зависит от высота слоя сорбента, возрастая со снижением величины h . Причем, при h равном 5 см, десорбция фенола из глауконита находится на уровне 3,5(этилацетат) – 5%(бутилацетат).

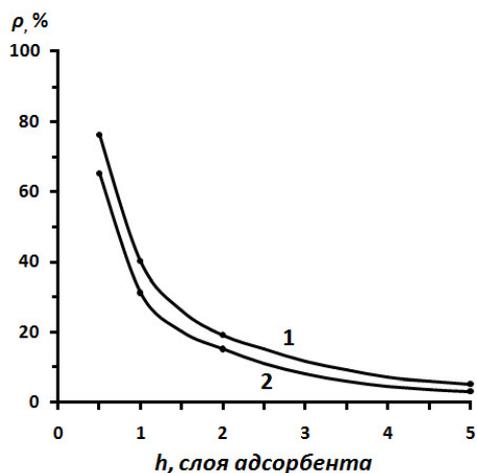


Рис. 1. Влияние высоты (см) поглощающего слоя сорбента, не подвергавшегося термической обработке, и природы регенерирующего растворителя на долю десорбированного из глауконита фенола после его адсорбции концентратом минерала из модельного раствора.

Продолжительность регенерации 1ч с линейной скоростью подачи растворителя 0,025 м/ч.

Природа растворителя: 1 – бутилацетат, 2 – этилацетат

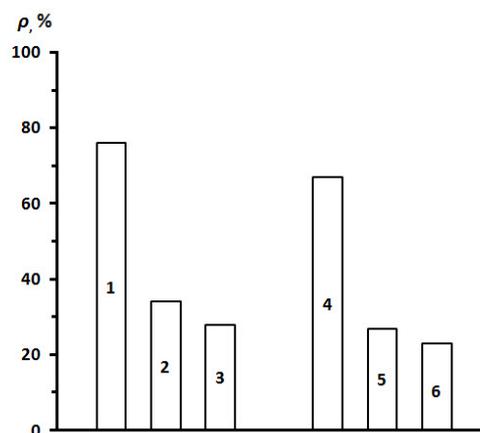


Рис. 2. Влияние уровня термической обработки концентрата глауконита на эффективность его регенерации бутилацетатом (1 - 3) и этилацетатом (4 - 6) при высоте слоя сорбента 0,5 см.

Линейная скорость подачи растворителя через адсорбер – 0,025 м/с. Термическая обработка:

1 и 4 – отсутствует; 2 и 5 - 200°C;

3 и 6 – 400°C. Продолжительность регенерации – 1ч

С проведением термической обработки сорбента и повышением ее температуры экстракция фенола из него растворителями заметно снижается (рис.2). Так, если при $h = 0,5$ см из неподвергнутого термической обработке глауконита с использованием бутилацетата удастся десорбировать 76% фенола, то десорбция из предварительно термически обработанного при 200°C сорбента при прочих равных условиях составляет 34%, а после прокаливания при 400°C – 28% (рис. 2).

Однако снижение величины h слоя сорбента одновременно с ростом степени извлечения адсорбированного фенола из глауконита уменьшает величину его предшествующей адсорбции из модельного водного раствора.

Так, если при $h = 1$ см фенол извлекается более, чем на 99%, то при $h = 0,5$ см эта величина не превышает 26% (без термической обработки) и 35% (после прокаливания при 400°C).

Десорбция фенола посредством подачи растворителя повторно и третий раз позволяет десорбировать небольшое количество фенола (рис. 3). Причем с ростом высоты поглощающего слоя эффективность десорбции снижается.

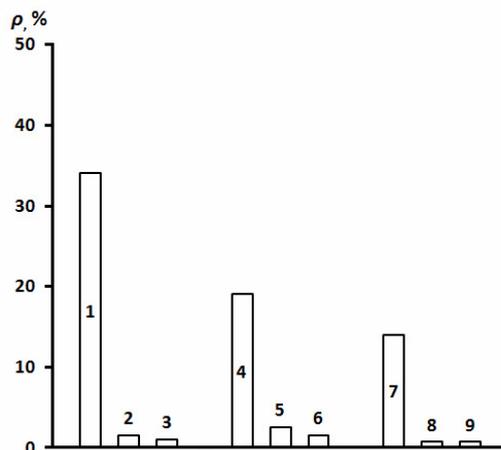


Рис. 3. Влияние номера последовательной стадии регенерации концентрата глауконита, термически обработанного при 400°C , на долю десорбированного из него фенола при проведении процесса (1ч) бутилацетатом (1 – 3, 7 - 9) и этилацетатом (4 - 6). Линейная скорость протекания растворителя через адсорбер $0,025$ м/ч. Номер стадии: 1, 4 и 7 – первая; 2, 5 и 8 – вторая; 3, 6 и 9 – третья. Высота слоя адсорбента, см: 1...6 – 1; 7...9 – 2.

Наблюдаемые закономерности показывают, что активные центры глауконита существенно различаются по адсорбционной способности в силу их энергетической неоднородности. Следовательно, и коэффициент распределения фенола в системе глауконит/растворитель ($T = \text{const}$) является переменной величиной в отличие от коэффициента распределения третьего вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Причем каждая порция растворителя, например, бутилацетата, десорбирует фенол в соответствии со своим усредненным коэффициентом распределения оксибензола γ между твердой фазой сорбента(адсорбция) и объемом растворителя (абсорбция). Более того, эффективная величина γ зависит от высоты сорбирующего слоя, хотя на первый взгляд это кажется маловероятным. Дело в том, что при небольшой величине h малы суммарная масса сорбента и количество энергетических наиболее активных центров адсорбции, которые быстро насыщаются. Поэтому по мере протекания модельного раствора часть частиц адсорбата ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ [4]) удерживается менее активными центрами адсорбции, для которых величина γ коэффициента распределения фенола между твердой и жидкой фазами не столь значима. Поэтому с этих центров фенол десорбируется в первую очередь с переходом в фазу растворителя. С ростом величины h интегральное количество центров адсорбции с большим значением γ возрастает пропорционально величине поглощающего слоя (при постоянстве площади сечения адсорбера, нормально расположенного к его высоте), доля частиц адсорбата, взаимодействующего с наиболее активными центрами, увеличивается (при постоянстве массы подаваемого адсорбата) и десорбция растворителем затрудняется. Для того, чтобы она достигла значений, соответствующих высоте слоя адсорбата 2 см, увеличенного в два и более раз, необходимо пропускать больший объем водного модельного раствора, так как удельная адсорбция фенола глауконитом очень велика.

Возможна и несколько иная точка зрения. Согласно [6], глауконит сорбирует только внешней поверхностью. Вместе с тем, эффективный диаметр пор, поверхность которых может эффективно сорбировать, изменяется в широких пределах. Поэтому при протекании растворителя десорбция из наиболее мелких пор

существенно затруднена в силу диффузионных ограничений, а величина γ , меняющаяся в этом случае во времени, напротив, велика. Однако, линейная скорость подачи модельного раствора фенола при адсорбции была в 12 раз больше, чем растворителя при десорбции. Следовательно, это должно было способствовать массопереносу из мелких пор и снижать величину γ , чего экспериментально не наблюдается. Таким образом, нецелесообразно связывать наблюдаемые закономерности с пористостью сорбента. Тем более, что коэффициент извлечения фенола из непроточных механически перемешиваемых растворов не выше, чем в условиях непрерывного протекания, когда время контакта жидкой и твердой фаз существенно понижено [2, 3]. Следовательно, скорость адсорбции фенола не определяется диффузионными ограничениями.

Возвращаясь к анализу значений коэффициентов распределения γ , отметим, что их эффективные величины при прохождении через адсорбер первой, второй и третьей порций бутилацетата ($h = 1\text{ см}$) равны соответственно 1,6; 54 и 79. Для системы глауконит/этилацетат эти коэффициенты принимают значения 4,2; 39 и 96.

Таким образом, регенерацию глауконита изученными растворителями целесообразно проводить при достижении его практически предельной удельной адсорбции, когда можно достичь коэффициента извлечения фенола, близкого к 76%.

Следующим этапом работы явилось изучение сорбционной способности глауконита после частичной десорбции фенола этилацетатом и бутилацетатом. Эксперименты показали, что при повторном использовании сорбента для извлечения фенола из того же модельного раствора его сорбционная емкость существенно снижается и составляет 6,9 мг/л (обработка этилацетатом) и 8,7 мг/л (обработка бутилацетатом). Но, как следует из этих данных, она остается весьма существенной (концентрат, подвергнутый термической обработке при 200°C).

Другим фактором потери эффективности является то, что коэффициент адсорбционного извлечения оксибензола из модельного раствора повторно используемым концентратом глауконита не превышает 30%, что недостаточно. Следовательно, для необходимой глубокой очистки такого раствора его нужно пропускать через адсорбер три или четыре раза, чередуя этот процесс с подачей растворителя по замкнутому циклу. Либо необходимо раствор фенола пропускать через четыре последовательные сорбционные установки.

Заключение

1. Установлено, что регенерацию концентрата глауконита можно проводить бутилацетатом или этилацетатом. Первый растворитель характеризуется более эффективной регенерацией, достигающей 76%.

2. Уровень регенерации снижается с увеличением высоты слоя сорбента и температуры его термической обработки.

3. Повторное многократное использование концентрата глауконита возможно в условиях снижения его сорбционной емкости до 6,9 ... 8,1 мг/л.

4. При повторном применении сорбента доля извлеченного фенола составляет не более 30%. Более глубокая очистка может быть достигнута с использованием стадийной сорбции оксибензола, чередуемой на каждой стадии с обработкой сорбента растворителем.

Список литературы

1. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И., Румянцев Ф.А. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 1. С 121 – 126.
2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И. Извлечение фенола из водных растворов глауконитом. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. № 4. С. 500 – 505.
3. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И. Извлечение ионов меди и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. № 6. С. 930 – 937.
4. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Влияние рН на извлечение фенола в проточном растворе глауконитом ГБРТО и его фракциями. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11. №2. С. 256 – 263.
5. Вредные вещества в промышленности. / Под редакцией Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной. /М.: Химия. Т.1.(Органические вещества). 1976. 592 с.
6. Концепция долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 г. Утверждена распоряжением Правительства РФ от 17 ноября 2008 г. №1662-р.
7. Стратегия национальной безопасности Российской Федерации до 2020 года. Утверждена Указом президента РФ от 12 мая 2009 г. №537 [Электронный ресурс]/Совет безопасности РФ.- Режим доступа: <http://www.scrf.gov.ru/documents/99.html>. – Закл. с экрана.
8. Гостева С.Р. Экологическая безопасность России и устойчивое развитие. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2010. Т.16. № 3. С. 704 - 718.
9. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. - Киев: Наукова думка, 1981. - 208 с.

Вигдорович Владимир Ильич – д.х.н., заслуженный деятель науки и техники РФ, проф. кафедры «Химия наноматериалов» Тамбовского государственного технического университета, Тамбов

Цыганкова Людмила Евгеньевна – д.х.н., проф., зав кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

Акулов Антон Иванович – аспирант 3-го года обучения кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

Vigdorovich Vladimir I. – doctor of chemical sciences, professor of department “Chemistry of Nanomaterials” in Tambov State Technical University, Tambov

Tsygankova Lyudmila E. – doctor of chemical sciences, professor, chief of analytic and inorganic chemistry department in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

Akulov Anton I. – post-graduate 3rd year student in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov