



УДК 541.183

## Сорбция фенола глауконитом ГБРТО из его разбавленных 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

### Аннотация

Изучена эффективность сорбции фенола глауконитом из разбавленных водных модельных растворов, содержащих 20...100 мг/л  $C_6H_5OH$ , глауконитом. Оценено влияние pH растворов и продолжительности их сорбции ( $\tau$ ), скорости потока и температуры термической обработки адсорбента при высоте поглощающего слоя 1 см. Показано, что коэффициент извлечения фенола повышается с ростом pH растворов и практически не зависит от величины  $\tau$  в пределах 60 минут.

**Ключевые слова:** фенол, глауконит, сорбция, раствор, концентрация, продолжительность, поток, скорость, адсорбер, эффективность.

Efficiency of phenol sorption by glauconite from its diluted aqueous model solutions containing 20...100 mg/l has been studied. The influence of solutions pH and duration of their sorption ( $\tau$ ), flux rate and thermal processing temperature of adsorbent at absorbing layer height equal to 1 has been estimated. It is shown that coefficient of phenol extraction increases with increasing solutions pH and does not practically depend on  $\tau$  value in the limits of 60 minutes.

**Keywords:** phenol, glauconite, sorption, solution, concentration, duration, flux, rate, adsorber, efficiency

### Введение

Методы очистки сточных вод от малых концентраций фенола разработаны слабо, хотя они представляют значительный интерес для предприятий лакокрасочной промышленности [1, 2]. Стоки таких производств содержат до 100 мг/л фенола. Легко показать, что как промышленные отходы они относятся к V классу опасности (практически не опасные [3]), так как их интегральный коэффициент степени опасности  $K_{\Sigma} < 10$ [3]. Вместе с тем, предельно-допустимые концентрации фенола в рекреационных водах и водоемах рыбохозяйственного назначения (ПДК<sub>в</sub> и ПДК<sub>р.х.</sub>) равны соответственно ~0,3 и 0,001 мг/л. Кроме того легко показать, что

концентрация фенола в паровой фазе таких растворов существенно зависит от температуры и может существенно превышать ПДК<sub>а.в.</sub> (предельно-допустимая концентрация в воздухе населенных мест), составляющую  $3 \cdot 10^{-3}$ . Это следует из следующего расчета. Давление насыщенного пара фенола как функция температуры может быть рассчитано с использованием зависимости [4]

$$\lg P = A - \frac{B}{t + C},$$

где константы  $A, B$  и  $C$  равны соответственно 11,5638; 3586,36 и 273. Мольная доля фенола в рассматриваемых средах не превышает  $1,91 \cdot 10^{-5}$  и, следовательно, парциальное давление паров фенола допустимо оценивать по уравнению Рауля. Тогда, приняв, что пар над растворами подчиняется законам идеального газа, для расчета максимальной (равновесной) концентрации фенола действительна формула [3]

$$C = \frac{1,6 \cdot 10^4 MP}{t + 273},$$

где  $P$  – парциальное давление пара фенола, мл. рт. ст.,  $M$  – его молярная масса,  $t$  – температура поверхностного слоя жидкости, °C. Данные соответствующих расчетов представлены на рис.1. Из них следует, что концентрация оксибензола в паре растворов, содержащих 20...100 мг/л  $C_6H_5OH$ , уже при температурах (15...20)°C существенно превышает предельно-допустимую для спальных районов (ПДК<sub>с.с.</sub>). Допустима лишь та ситуация, которая характеризуется областью между линией ПДК и осью абсцисс рис.1. Подобная картина может привести к существенному превышению ПДК<sub>а.в.</sub> по фенолу в населенных пунктах в результате рассеяния загрязнителя, особенно в случае практического отсутствия или недостаточной протяженности санитарной зоны. Следовательно, требуется очистка стоков с подобной относительно малой концентрацией поллютанта до уровня ПДК<sub>в</sub> (предельно-допустимая концентрация загрязнителя в водной фазе). А миграция экотоксикантов из жидкого в газовую фазу определяет необходимость очистки подобных сточных вод с учетом уровня, лежащего ниже уровня соответствующего отношения  $C_{\phi}/\text{ПДК}_{с.с.}=1$  (область, ограниченная линией ПДК и осью абсцисс).

В связи со сказанным, целью настоящей работы явилось изучение сорбционной способности фенола концентратом глауконита из растворов с содержанием оксибензола, не превышающего 100 мг/л.

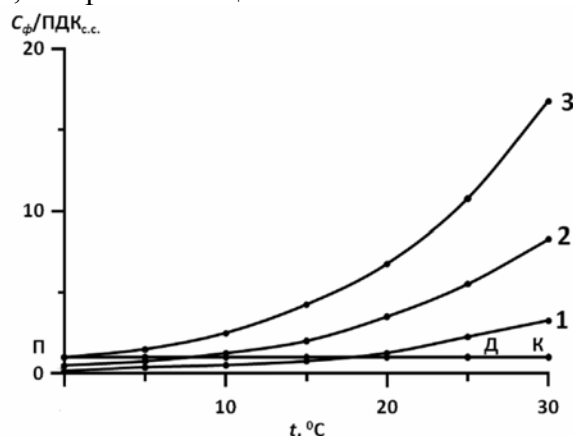


Рис. 1. Влияние температуры раствора и содержания фенола ( $C_{\phi}$ ) на величину превышения его равновесной концентрации в парах над предельно-допустимой среднесуточной (ПДК<sub>с.с.</sub>).  $C_{\phi}$ , мг/л: 1 – 20; 2 – 50; 3 – 100

## Объекты и методы исследования

Концентрацию оксибензола оценивали флюорографическим методом на установке «Флюорат 02-3М». Использован адсорбент, представляющий собой концентрат, содержащий 95 масс.% глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области (ГБРТО) без разделения на фракции, подвергнутого термической обработке в течение 20 минут при 200 или 400<sup>0</sup>С, либо без предварительного прокаливания. Использован адсорбер, описанный в [5]. Сорбцию проводили при высоте поглощающего слоя 1 см и комнатной температуре. Линейная скорость подачи раствора изменялась в интервале 0,02 ... 2 м/ч. Вода-дистиллят, фенол квалификации «ч.д.а». Более подробно методика эксперимента изложена в [5].

## Эксперимент

В наиболее кислых средах (рН = 3) и термической обработке адсорбента при 200<sup>0</sup>С в растворах с исходной концентрацией С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>ОН коэффициент извлечения фенола (ρ) близок к 60% и в течении часа не зависит от продолжительности сорбции (далее эксперимент прекращали)(рис.1.). Приведенные на рис.1 данные получены при скорости потока раствора 0,02 м/ч. Объем адсорбента здесь и далее во всех экспериментах составляет 38,5г, его насыпной удельный вес 1,046 г/см<sup>3</sup>.

Рост исходной концентрации фенола в растворе в 2,5 раза существенно снижает сорбируемость оксибензола (ρ = 24...25%). Ещё большее снижение величины ρ наблюдается при извлечении С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>ОН из растворов с максимально изученной его концентрацией 100мг/л (рис.2, кривые 2 и 3).

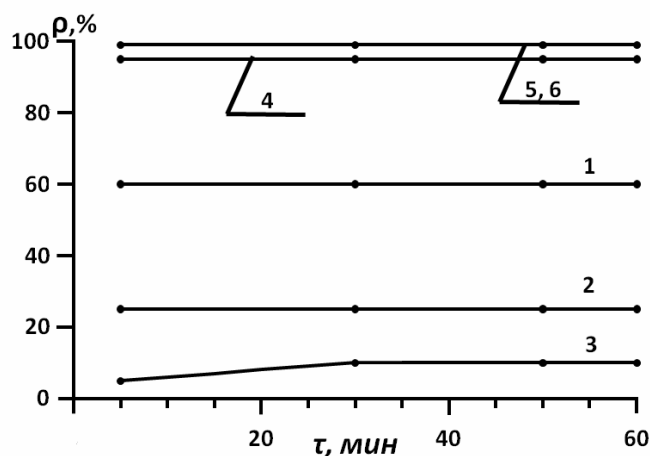


Рис. 2. Зависимость коэффициента извлечения фенола концентратом глауконита, прокаленного при 200<sup>0</sup>С от его исходной концентрации и рН раствора. С<sub>исх</sub> фенола, мг/л: 1 и 4 – 20; 2 и 5 – 50; 3 и 6 – 100. рН: 1...3 – 3; 4...6 – 10

Совершенно иная картина имеет место при сорбции из щелочных растворов (рН = 10). В этом случае наименьшая, но резко возросшая величина коэффициента извлечения фенола наблюдается при сорбции из среды, содержащей 20 мг/л адсорбата и составляет 94%. Следовательно, концентрация С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>ОН на выходе из адсорбера составляет 1,2 мг/л(рис.1, кривая 4). Рост исходного содержания оксибензола до 50 и 100 мг/л, напротив, повышает величину ρ соответственно до 99,90 и 99,95%. Концентрация фенола в элюате не превышает 0,05 мг/л. Следует

отметить, что в этом случае удельная адсорбционная емкость АЕ глауконитового концентрата использована на  $0,26 \text{ мг/см}^3$  ( $0,25 \text{ мг/г}$ ) адсорбента и, видимо, его АЕ этим далеко не исчерпана.

Глубина очистки раствора с  $\text{pH} = 7$  также заметно больше, чем при сорбции из кислой среды ( $\text{pH} = 3$ ) и составляет соответственно 35 и 17% при исходной концентрации поллютанта 50 и 100 мг/л. Следовательно, остаточное содержание фенола в элюате не менее 32,5 и 83 мг/л для раствора с промежуточной и наибольшей исходной концентрацией фенола.

Повышение скорости потока раствора через адсорбер на два порядка не изменяет качественной картины (рис.3). Вновь при  $\text{pH}=3$  величина  $\rho$  составляет 60% при  $C_{\text{исх}}$  оксибензола 20 мг/л. С ростом исходного содержания фенола в 2,5 и 5,0 раз степень извлечения его вновь снижается, причем в большей мере, чем при линейной скорости потока 0,02 м/с. Значение  $\rho$  в этом случае составляет всего 10...11% и 3...4% соответственно. Таким образом, с ростом скорости потока в адсорбере на два порядка снижение  $\rho$  составляет 2,0...2,5 раза (рис. 3).

Как и следовало ожидать, переход от кислой ( $\text{pH} = 3$ ) к нейтральной среде вновь повышает  $\rho$ , но этот эффект невелик. Так, в растворе с исходной концентрацией фенола 50 мг/л степень его извлечения возрастает на 18...19%, а с ростом  $C_{\text{исх}}$  вдвое составляет лишь 5...6% (рис. 3).

Вновь принципиально иная картина наблюдается в щелочной среде ( $\text{pH} = 10$ ). Как и ранее (рис. 2), рост  $C_{\text{исх}}$  оксибензола повышает степень его извлечения глауконитом. При  $C_{\text{исх}}$  20, 50 и 100 мг/л она составляет соответственно 94, 98,4 и 92,2%. Таким образом, остаточное содержание фенола в элюате — 1,2; 0,8 и 0,8 мг/л.

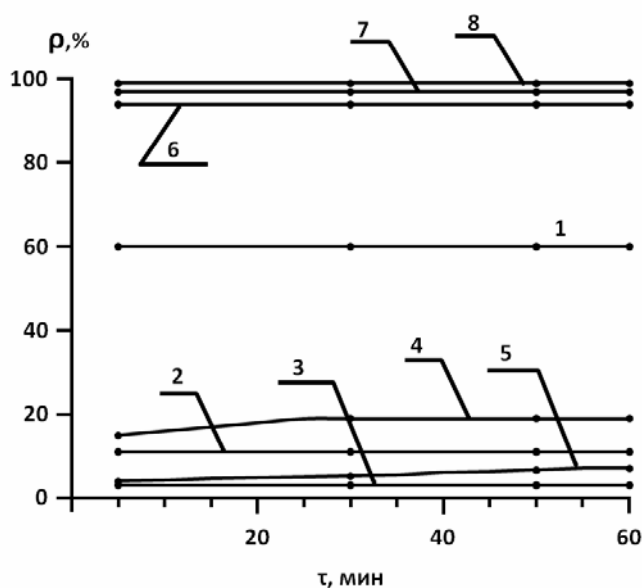


Рис. 3. Зависимость коэффициента извлечения фенола концентратом глауконита, прокаленным при  $200^{\circ}\text{C}$  от его концентрации и  $\text{pH}$  раствора  $C_{\text{исх}}$  фенола, мг/л: 1 и 6 – 20; 2, 4 и 7 – 50; 3, 5 и 8 – 100;  $\text{pH}$ : 1...3 – 3; 4 и 5 – 7; 6...8 – 10

Представляло значительный интерес изучение влияния предварительной термической обработки адсорбента. С этой целью использовали концентрат глауконита, прокаленный в течение 20 минут при  $400^{\circ}\text{C}$ , а также вообще не подвергнутый прокаливанию. Скорость в адсорбере, исходя из технологической целесообразности, поддерживали равной 2 м/ч.

Адсорбент первого типа, претерпевающий при прокаливании, согласно данным рентгенофазового анализа, частичные фазовые превращения при прокаливании, привел качественно к тем же результатам, что и концентрат, обработанный при 200<sup>0</sup>С (рис. 4).

Вместе с тем, при всех исходных концентрациях фенола в растворе рН=3, увеличение длительности сорбции ведет к повышению значения  $\rho$  на 2-3%. Близкая картина характерна и для среды с рН=7.

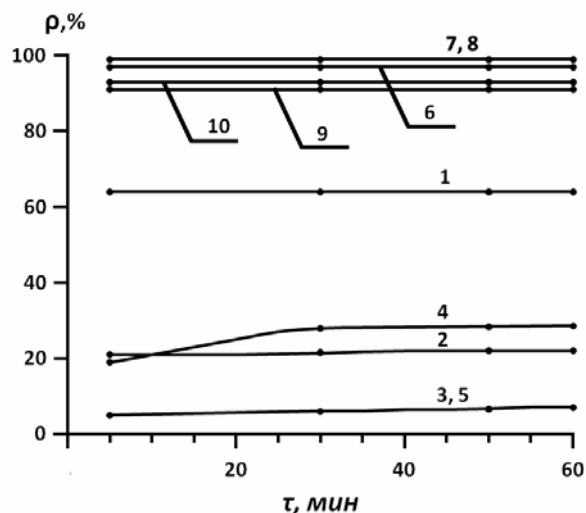


Рис. 4. Зависимость коэффициента извлечения фенола концентратом глауконита, прокаленного при 400<sup>0</sup>С (1...8) и без прокаливании (9, 10) от его исходной концентрации и рН раствора.  $C_{исх}$  фенола, мг/л: 1 и 6 – 20; 2, 4, 7, 9 – 50; 3, 5, 8, 10 – 100. рН: 1...3 – 3; 4...5 – 7; 6...10 – 10

В щелочной среде (рН = 10) степень извлечения  $C_6H_5OH$  при его  $C_{исх}$  в 20, 50 и 100 мг/л составляет 94; 99,6 и 99,7% (рис. 4). Следовательно, остаточная концентрация оксибензола на выходе из адсорбера была в двух последних средах не более 0,20 и 0,15 мг/л, то есть практически приближается к ПДК<sub>р.х.</sub> (вод рыбохозяйственного назначения)[6]. В этом случае ПДК<sub>р.х.</sub> может быть легко достигнута при естественном разведении. Глауконит, не подвергнутый термической обработке, в растворе с рН=10, характеризуется несколько меньшим коэффициентом извлечения (91% при  $C_{исх}$  – 50мг/л и 93% в случае  $C_{исх}$  – 100мг/л). Таким образом, концентрация оксибензола в элюате составляет соответственно 4,5 и 7,0 мг/л, что существенно превышает ПДК<sub>в.</sub>. Кроме того, использование в качестве адсорбента термически необработанного концентрата существенно повышает, а не понижает химическое потребление кислорода [7], видимо, за счет наличия в нем органических соединений.

Следует отметить, что даже в тех случаях, когда извлечение фенола составляет практически 100% (рН = 10), адсорбционная емкость концентрата глауконита не достигается в течение 1 ч сорбции.

Это легко понять, так как АЕ исследуемого продукта на основе глауконита, подвергнутого термической обработке при 400<sup>0</sup>С, составляет 54 г фенола/кг концентрата и несколько повышается со снижением температуры прокаливании. Отметим, что адсорбционная емкость была получена при линейной скорости потока жидкости через адсорбер, равной 2 м/ч. Она рассчитана с учетом объема раствора с известной исходной концентрацией, прошедшего через сорбционную установку до полного прекращения извлечения  $C_6H_5OH$  адсорбентом.

Полученные результаты позволяют считать, что адсорбционный центр глауконита характеризуется одинаковой энергетической активностью. В противном случае при  $pH=10$  кривые в координатах  $\rho$ ,  $\tau$  не могут быть параллельными оси абсцисс (рис. 2, 3 и 4).

### Заключение

1. Сорбционную очистку водных растворов фенола глауконитом целесообразно проводить при  $pH=10$ , когда остаточную концентрацию загрязнителя при  $C_{исх}=100$  мг/л можно довести практически до величины ПДК вод рыбохозяйственного назначения.

2. Целесообразно использовать в качестве адсорбента концентрат глауконита, прокаленный в течение 20 минут при  $400^{\circ}C$ .

3. Снижение линейной скорости потока раствора через адсорбер с 2,0 до 0,02 м/ч позволяет в 3 раза уменьшить остаточную концентрацию фенола.

### Список литературы

1. Очистка производственных вод. /Под редакцией Ю.И. Гурского и И.В. Филиппова.//Л.: Химия. 1967. 332с.

2. Проскураков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия. 1977. 464с.

3. Вигдорович В.И., Шель Н.В., Зарапина И.В. Теоретические основы, техника и технология обезвреживания переработки и утилизации отходов. М.: Кортек. 2008. 210с.

4. Справочник химика – Л.: -М.: Химия. 1963. Т.1.1071с.

5. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Влияние  $pH$  на извлечение фенола в проточном растворе глауконитом ГБРТО и его фракциями.//Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11. №2. с. 256-263.

6. Перечень предельно-допустимых концентраций и ориентировочных безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственного назначения. М.: Медикор. 1995. 220с.

7. 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.

---

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

**Цыганкова Людмила Евгеньевна** - д.х.н., проф. кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

**Акулов Антон Иванович** – аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

**Vigdorovich Vladimir I.** – doctor of chemical sciences, professor of department "Chemistry" in Tambov State Technical University, Tambov

**Tsygankova Lyudmila E.** - doctor of chemical sciences, professor, chief of analytical and inorganic chemistry department in Tambov State University of G.R. Derzhavin, Tambov

**Akulov Anton I.** – post-graduate student in Tambov State University of G.R. Derzhavin, Tambov