



УДК 541.183

Извлечение фенола из водных растворов глауконитом

Вигдорович В.И.

Тамбовского государственного технического университета, Тамбов

Цыганкова Л.Е., Акулов А.И.

Тамбовского государственного университета им. Г.Р.Державина, Тамбов

Поступила в редакцию 23.02.2010 г.

Аннотация

Изучена адсорбция фенола глауконитом и его фракциями из водных растворов содержащих 1 - 40 мг/л C_6H_5OH . Рассмотрено влияние температуры термической обработки исходного глауконита (200 - 400 °С), его фракционного состава, каскадного метода извлечения фенола и продолжительности сорбции.

Ключевые слова: глауконит, фракция, сорбция, продолжительность, фенол, температура прокаливания

Phenol adsorption by glaukonit and its fractions has been studied from the aqueous solutions containing 1 - 40 mg/l phenol. The influence of temperature of thermal processing of glaukonit (200 - 400 °C), its fractions composition, cascade method of phenol extraction and a duration of its sorption is considered.

Keywords: glaukonit, fraction, sorption, duration, burning temperature

Введение

Глаукониты как природные экологически чистые сорбенты являются объектом многочисленных исследований [1 - 3]. К их минералогической группе относятся слоистые магнезиально-железистые гидрослюды, характеризующиеся широкими пределами химического состава, масс. %: K_2O - до 9,4; Na_2O - до 3,5; Al_2O_3 - 5,5...22,6; Fe_2O_3 - 6,1...27,2; FeO - 0,8...8,6; MgO - 2,4...4,5; SiO_2 - 47,2...52,2; H_2O - 4,9...13,5 [1, 4]. С этим связана существенно различная адсорбционная способность глауконитов разных месторождений, в том числе и за пределами РФ, включая США, Азию и др. [5]. Подобные минералы эффективно сорбируют углеводороды нефти (до 96,8 масс. %); из эмульсии типа масла/вода позволяют извлекать фенолы, пестициды, СПАВ; из сточных вод - тяжелые металлы, масс. %: Cd - до 98; Pb - до 97,5; Ni - до 96 [5]. Правда свинец сорбируется лишь в том случае, если его соединения не присутствуют в составе глауконита.

В связи с этим представляет значительный интерес исследование сорбционной способности глауконитов региональных месторождений – первоначальный этап разработки методов использования их в качестве ценного местного сорбента применительно к различным технологическим процессам.

Ранее [6] нами изучена сорбционная способность глауконитов Бондарского района Тамбовской области по отношению к процессам умягчения воды, снижения ХПК модельных водных растворов фенола и анилина, извлечения из сточных вод ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} . Во всех случаях показана их высокая эффективность и перспективность для снижения региональных экологических проблем. На этом этапе были использованы продукты, подвергнутые прокаливанию в течение 25 ± 5 минут при температуре 410 ± 10 °С. Эксперименты показали, что катионы Pb^{2+} и Cu^{2+} удаётся сорбировать за 20 – 30 минут соответственно на 94 и 96 масс.%; достигаемое снижение химического потребления кислорода растворов $C_6H_5NH_2$ и C_6H_5OH зависит от исходной концентрации органических соединений. Рост температуры сорбции с 20 до 40 °С ускоряет достижение равновесия, но сорбционная емкость по фенолу существенно снижается.

В развитие предыдущих исследований целью настоящей работы явилось изучение влияния температуры термической обработки глауконита и его различных фракций на сорбционную способность по отношению к фенолу. Необходимость удаления C_6H_5OH из подкисленных сточных вод обусловлена его высокой летучестью, ведущей к значительному превышению в атмосфере ПДКр.з. ($0,3$ мг/м³) и особенно ПДКа.в. ($0,02$ мг/м³) [7].

Методика эксперимента

Концентрацию фенола в растворах оценивали флюорографическим методом (установка «Флюорат – 02 – 3М»). Исследуемый глауконит Бондарского месторождения Тамбовской области подвергали термической обработке при температурах ($200, 250, 300$ и 410) ± 10 °С с последующим разделением на фракции и использованием продуктов с эффективным поперечником частиц (r), начиная от r 40 – 45, 63, 90, 100 или 140 и кончая 400 мкм. Исходный фракционный состав приведен в [6]. Эксперименты продолжительностью от 50 до 250 минут проводили фиксированное время с объемом раствора – 0,1 л и массой вводимого в него глауконита – 0,5 г. Другие детали методики указаны в тексте.

Экспериментальные результаты

При постоянстве продолжительности эксперимента и исходной концентрации ($C_{исх}$) C_6H_5OH в модельном растворе (1, 10, 20 и 40 мг/л) повышение температуры прокаливания минералов ($t_{пр}$) сложно влияет на степень извлечения (ρ) фенола. В средах с наименьшей и наибольшей величиной $C_{исх}$, ρ симбатно изменяется с $t_{пр}$. В промежуточной области изученных исходных концентраций C_6H_5OH зависимость в координатах ρ , $t_{пр}$ в интервале температур 200 – 300°С проходит через максимум при 250°С (рис.1). За 4 часа сорбции глубина извлечения фенола как функция температуры и $C_{исх}$ составляет 29 – 51%. Она максимальна при $C_{исх}$, равной 1 мг/л и $t=300$ °С и минимальна для исходного его содержания 10 мг/л (200°С).

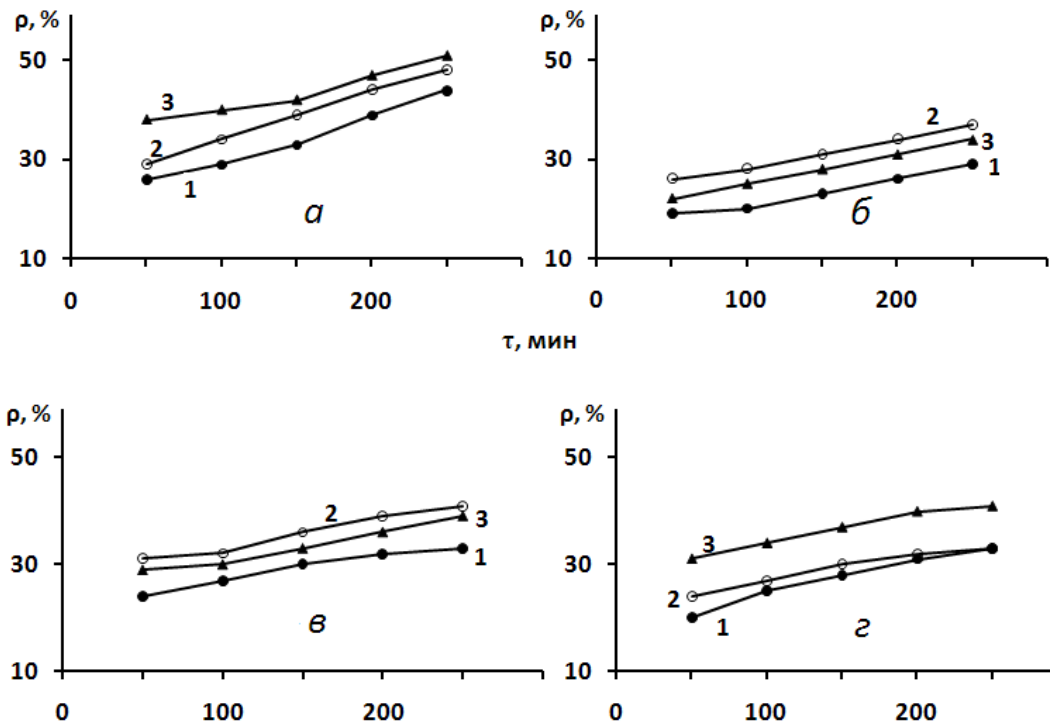


Рис. 1. Влияние продолжительности эксперимента (комнатная температура) на эффективность извлечения фенола в результате сорбции его глауконитом, подвергнутому термической обработке в течении 20 минут при $^{\circ}\text{C}$:
1 - 200; 2 - 250; 3 - 310.

Исходная концентрация фенола в растворе, мг/л: а - 1; б - 10; в - 20; г - 40. Здесь и далее всюду раствор перемешивали магнитной мешалкой.

При исходной концентрации фенола 20 и 40 мг/л доля его извлечения из раствора за почти 4 ч. сорбции составляет порядка 40 масс.%. Снижение продолжительности процесса на 1 час уменьшает долю ρ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ на 7 ($\text{C}_{\text{исх}}=1$ мг/л) – 4 ($\text{C}_{\text{исх}} = 10$ и 20 мг/л) масс.%. Лишь при изученной максимальной исходной концентрации фенола доля адсорбированного продукта со снижением продолжительности сорбции на 1 час изменяется слабо (0,5%). Однако и в этом случае, она остается заметно ниже, чем при использовании продукта, прокаленного при 410°C [6].

Интересно было оценить сорбционную способность различных фракций изучаемого минерала, подвергнутых одинаковой термической обработке. Температура их прокаливания составляла 410°C , его продолжительность 25 ± 5 минут. Сорбцию фенола вновь проводили из растворов с исходной его концентрацией в пределах 1 – 40 мг/л. Использовали следующие фракции глауконита (различающиеся размером частиц): первая – ≥ 45 мкм; вторая – ≥ 63 мкм; третья – ≥ 90 мкм и четвертая – ≥ 140 мкм. Отметим, что максимальный размер частиц глауконита – порядка 400 мкм. При минимальной исходной концентрации (1 мг/л) наибольшей адсорбционной способностью обладает вторая фракция, сорбирующая до 61% фенола (рис. 2а). Исходный глауконит, без выделения какой-либо отдельной фракции, обладает сорбционной способностью на 3 – 6% ниже, т.е. частицы минерала с наименьшим эффективным поперечником характеризуются, как и следовало ожидать, наибольшей удельной адсорбционной способностью. Третья и четвертая фракции, содержащие наибольшую долю частиц с максимальным поперечником, снижают адсорбционную способность на 5 – 8 масс.% в расчете на

исходную концентрацию фенола (рис. 2а) при продолжительности эксперимента 100 минут и более.

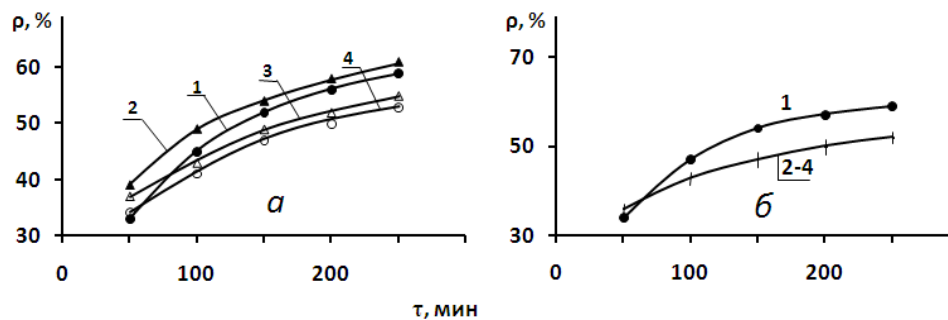


Рис. 2. Влияние продолжительности эксперимента (комнатная температура) и фракционного состава адсорбента на эффективность извлечения фенола в результате его адсорбции на глауконите, подвергнутом термической обработке в течение 20 минут при фракциях с размером частиц равным и более, мкм: 1 – 45; 2 – 63; 3 – 90; 4 – 140. Исходная концентрация фенола, мг/л: а – 1; б – 10.

Однако, при увеличении $C_{исх}$ фенола в 10 раз картина заметно изменяется (рис. 2б). В этом случае уменьшение концентрации частиц с наибольшим средним поперечником, напротив, приводит к снижению доли сорбированного фенола на 19 – 23 масс. %.

Последующий рост исходной концентрации C_6H_5OH вдвое вновь обуславливает наибольшую сорбционную способность первой фракции (наличие частиц наименьшего размера), однако при этом заметно возрастает доля сорбированного фенола и всеми изученными фракциями, достигая 57 – 60 масс. % для первой из них.

На следующем этапе работы использован был модельный раствор с исходной концентрацией фенола 20 мг/л. Методика эксперимента состояла в следующем. В 0,1 л модельной пробы вводили 0,5 г не разделенного на фракции глауконита и сорбировали фенол в течение 250 минут (1-й цикл). Затем глауконит отфильтровывали, анализировали фильтрат и далее вводили в него свежий глауконит в тех же соотношениях (0,5г/100мл). Вновь сорбировали 250 минут, фильтровали и повторно анализировали фильтрат на фенол (2-й цикл). Подобное циклирование, имитирующее каскадную очистку от фенола, проводили четырежды. Параллельно в таком же эксперименте использовали третью фракцию глауконита, для получения которой были отделены частицы с поперечником менее 90 мкм. В данном эксперименте удалось добиться очистки модельного раствора от фенола на 96 – 99 масс. % (рис. 3).

Важно было так же изучить влияние продолжительности цикла при извлечении фенола посредством сорбции глауконитом в условиях циклирования. С этой целью проводили 3-х кратное повторение процесса в 2-х параллельных экспериментах. В первом варианте длительность сорбции в цикле составляла 100, во втором – 250 минут. Соответствующие данные представлены на рис. 4. Легко видеть, что продолжительность сорбции существенно влияет на глубину извлечения фенола. Её эффективность значительно снижается при указанном уменьшении длительности цикла.

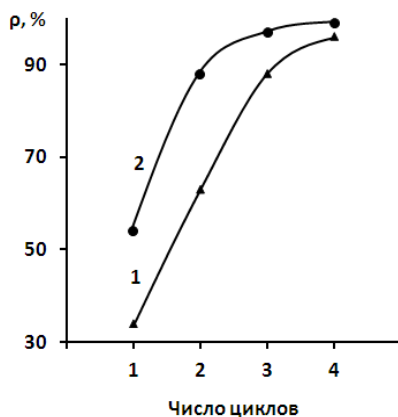


Рис. 3. Влияние числа циклов ввода адсорбента на эффективность извлечения фенола из модельного раствора посредством сорбции при комнатной температуре в течение 250 минут исходным глаукоцитом (1) и его фракцией с размером частиц 90 мкм и более (2). Исходная концентрация C_6H_5OH – 20 мг/л. Адсорбенты предварительно подвергнуты термической обработке при 400 °С в течение 20 минут.

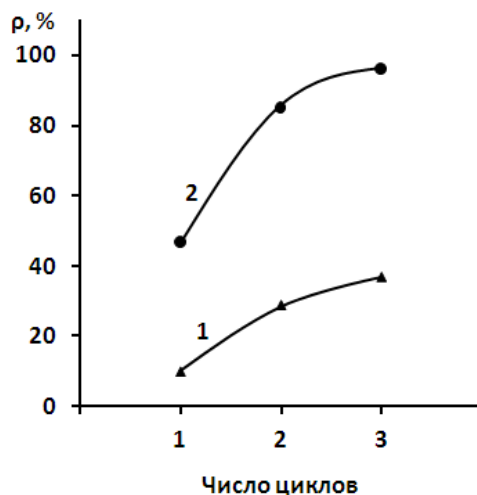


Рис. 4. Влияние числа циклов ввода адсорбента и продолжительности цикла (1 – 100 минут; 2 – 250) на эффективность извлечения фенола из водного раствора посредством адсорбции на глаукоците при комнатной температуре. Исходная концентрация C_6H_5OH – 20 мг/л. Использована фракция глаукоцита с размером частиц 90 мкм и более, подвергнутая термической обработке (20 минут) при 410 °С

Заключение

1. В процессе одноразовой сорбции фенола глаукоцитом Бондарского месторождения Тамбовской области глубина его извлечения достигает 61 %. Однако, она существенно варьируется с исходной концентрацией фенола (при постоянстве массы адсорбента) и используемой фракции минерала.

2. При проведении каскадной очистки водного раствора от фенола позволяет повысить глубину его извлечения до 96 - 99% при продолжительности сорбции на каждом каскаде 250 минут.

3. Для активации сорбционной способности глаукоцита его необходимо подвергать прокаливанию при 410 ± 10 °С в течение 25 ± 5 минут.

Список литературы

1. Николаева И.В. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава. // Проблемы общей и региональной экологии. – Новосибирск: Изд-во НГУ. 1971. с. 320-336.
2. Кацнельсон Ю.А., Алексоныян О.М. Глауконитосодержащие микроконкреции как поглотители радионуклидов. //Минерология и геохимия глауконита. – Новосибирск: Изд-во НГУ. 1981. с. 80-81.
3. Сухарев Ю.И., Черногорова А.Е., Кувыкина Е.А. Особенности структуры и сорбционно-обменные свойства глауконита Багарякского месторождения. //Известия Челябинского научного центра УРО РАН, раздел «Химия и химическая технология». 1999. №3. с. 64-69.
4. Патык-Кара Н.Г., Андрианова Е.А., Дубинчук В.Т., Левченко Е.Н. Типоморфные особенности глауконитов титаноциркониевых россыпей Русской плиты. //Роль минерологи в познании процессов рудообразования. Материалы годичной сессии МО РМО, посвященного 110-летию со дня рождения академика А.Г. Бетехтина. М.: ИГЕМ РАН. 2007. с. 253-256.
5. Сухарев Ю.И., Кувыкина Е.А. Структурно-морфологические особенности глауконита Багарякского месторождения. //Известия Челябинского научного центра УРО РАН, раздел «Химия и химическая технология». 2000. №3. с.77-81.
6. 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. Вып.1. с. 121-126.
7. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия. 1986. 528 с.

Вигдорович Владимир Ильич – профессор, д.х.н., профессор Тамбовского государственного технического Университета, Тамбов

Цыганкова Людмила Евгеньевна – профессор, д.х.н., заведующая кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского Государственного Университета им. Г.Р.Державина, Тамбов

Акулов Антон Иванович – аспирант 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 analytic and inorganic chemistry department in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

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