

MARIUSZ OLEKSY^{*)}, MACIEJ HENECZKOWSKIPolitechnika Rzeszowska
Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych
ul. W. Pola 2, 35-011 Rzeszów

Modyfikowane bentonity jako adsorbenty par węglowodorów

Streszczenie — Przeprowadzono organofilizację trzech typów handlowych bentonitów o symbolach SN, BS, BW za pomocą różniących się budową chemiczną czwartorzędowych soli amoniowych (QAS). Scharakteryzowano wpływ rodzaju podstawników przy atomie azotu w QAS na zdolności adsorpcyjne modyfikowanych bentonitów w odniesieniu do 5 rozmaitych węglowodorów: benzyny silnikowej, oleju napędowego, benzenu, heksanu i toluenu. Próbką porównawczą był niemodyfikowany zeolit. Najlepsze rezultaty — tj. największe wartości maksymalnego przyrostu masy (w %) — uzyskano w przypadku bentonitu SN modyfikowanego QAS z jednym podstawnikiem benzylovym, jednym decylovym i dwoma metylovymi.

Słowa kluczowe: bentonity, czwartorzędowe sole amoniowe, modyfikacja, adsorpcja, węglowodory alifatyczne, węglowodory aromatyczne.

MODIFIED BENTONITES AS ADSORBENTS OF HYDROCARBONS' VAPORS

Summary — The processes of organophilization of three types of commercial bentonites, marked with symbols SN, BS and BW, with quaternary ammonium salts differing in chemical structure (QAS, Table 1 and 2) were carried out. The effects of type of substituent at nitrogen atom in QAS on adsorbing capacity of modified bentonites towards 5 various hydrocarbons: gasoline, diesel fuel, benzene, hexane and toluene has been characterized. Unmodified zeolite was used as a reference sample (Table 3, Fig. 1 and 2). The best results (maximal values of weight rise, in %) were obtained for SN bentonite modified with QAS with one benzyl, one decyl and two methyl substituents.

Key words: bentonites, quaternary ammonium salts, modification, adsorption, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons.

Eliminowanie lub ograniczanie do minimum emisji par związków organicznych do atmosfery to ważny aspekt rozwoju przyjaznych środowisku technologii chemicznych [1]. Przemysłowym źródłem emisji takich substancji są rozmaite procesy technologiczne i przetwórcze, w wyniku których wydzielają się toksyczne pary różnych związków, a zwłaszcza rozpuszczalników. W takich przypadkach celem oczyszczania gazów przemysłowych jest na ogół nie tylko usunięcie zanieczyszczeń, ale także odzysk rozpuszczalników [2]. Skażenie atmosfery powodują także opary węglowodorów ulatniające się w trakcie magazynowania, transportowania i dystrybucji paliw [3].

Bardzo ważną rolę odgrywa więc zastosowanie skutecznej wentylacji mechanicznej z odpowiednim wkładem adsorbującym te związki, co pozwala na nieprzekraczanie dopuszczalnych wartości ich stężenia w halach produkcyjnych oraz uniknięcia zatrucia środowiska. W charakterze adsorbentów wykorzystuje się liczne substancje, np. węgiel aktywny, zeolity lub bentonity [4–6].

Na podstawie przeglądu literatury stwierdzono, że bentonity modyfikowane związkami organicznymi są użyteczne w usuwaniu różnych rodzajów toksycznych

zanieczyszczeń organicznych [7–24]. Jednak interpretacja danych dotyczących adsorpcji substancji organicznych na modyfikowanych bentonitach jest bardzo nieśpójna. Brak wspólnego mianownika w analizie wyników (do oceny adsorpcji stosuje się bądź wartość stałej podziału adsorbentu, bądź samo tylko pojęcie adsorpcji jako stężenia substancji adsorbowanej) prowadzi do powstawania coraz to nowych teorii, które nie rozstrzygają praktycznie biorąc problemu wyboru efektywnych adsorbentów par toksycznych związków organicznych. Nadal więc kwestią otwartą pozostaje odpowiedź na pytanie, co jest bardziej przydatne do tego celu — modyfikowane bentonity, węgiel aktywny czy też zeolity; ponadto rozwiązanie wymaga bardzo ważne zagadnienie utylizacji zużytego adsorbentu.

Przedmiot referowanej tu pracy stanowi ocena wpływu rodzaju podstawnika przy czwartorzędowym atomie azotu soli amoniowych użytych do modyfikacji wybranych bentonitów na efektywność adsorpcji przez te bentonity par niektórych alifatycznych bądź aromatycznych węglowodorów (benzyny silnikowej, oleju napędowego, benzenu, heksanu i toluenu).

^{*)} e-mail: molek@prz.rzeszow.pl

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach wykorzystywano następujące substancje:

— czwartorzędowe sole amoniowe (QAS, produkty firmy Lonza) zestawione w tabeli 1;

Tabela 1. Wykaz stosowanych czwartorzędowych soli amoniowych (QAS) o wzorze ogólnym: $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$
T a b l e 1. List of quaternary ammonium salts (QAS) used, of general formula $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$

Symbol QAS	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
A1	C ₈ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	C ₈ H ₁₁
A2	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁
A3	C ₈ H ₁₁	C ₃ H ₆ OH	CH ₃	C ₈ H ₁₁
A4	C ₁₀ H ₂₁	C ₃ H ₆ OH	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁
A5	PhCH ₂	CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁
A6	PhCH ₂	C ₃ H ₆ OH	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁

— handlowe bentonity o dużej zawartości montmorillonitu (MMT) szczegółowo scharakteryzowane w tabeli 2;

Tabela 2. Charakterystyka badanych bentonitów
T a b l e 2. Characteristics of the bentonites investigated

Charakterystyka ^{a)}	Rodzaj badanego bentonitu		
	„SN”	„Specjal”	„Wyoming”
Symbol	BSN	BS	BW
Zawartość montmorillonitu, % mas.	75	70	90
Zawartość węglanów, % mas.	5	5	Producent nie podaje
Zawartość wody, % mas.	9	12	15
Wskaźnik pęcznienia w wodzie, cm ³ /(2 g · min.)	18	17	Producent nie podaje
Producent/dostawca	Zakłady Górniczo-Metalowe S.A. „ZĘBIEC” w Zębcu k/Starachowic		CETKO-Poland Sp. z o.o.

^{a)} Na podstawie danych producentów bentonitów.

— benzynę silnikową bezołowiową 95 (dostawca Polski Koncern Naftowy Orlen SA);

— olej napędowy (dostawca Polski Koncern Naftowy Orlen SA);

— benzen, toluen, heksan (produkty firmy P.P.H. Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice);

— zeolit (produkt firmy Ecolab Deutschland GmbH Niemcy, dostarczony przez Wojewódzką Straż Pożarną w Rzeszowie).

Modyfikacja bentonitów IV-rzędowymi solami amoniowymi

Wykorzystano wcześniej opracowaną i szczegółowo opisaną w literaturze procedurę modyfikacji bentonitów za pomocą QAS [25—35].

Badanie modyfikowanych bentonitów

W celu uzyskania informacji o efektywności procesu modyfikacji badanych glinokrzemianów (rozsunięcia płytek glinokrzemianu) [31, 32] wykonano badania szerokokątowego rozpraszania promieni X (WAX) sproszkowanych próbek bentonitów w warunkach opisanych w publikacjach [33—37].

Przygotowania adsorbenta (modyfikowanego bentonitu) w postaci granulatu

Sposób postępowania został przedstawiony w publikacji [25]. Aby ocenić zmiany wydajności adsorpcji par wytypowanych związków organicznych (benzyny silnikowej, oleju napędowego, benzenu, toluenu i heksanu) wywołane modyfikacją bentonitu wykonywano podobny granulatu z niemodyfikowanego bentonitu oraz zeolitu.

Badanie adsorpcji par wybranych związków organicznych w warunkach statycznych

Metodą analizy wagowej zbadano adsorpcję par wytypowanych substancji w temp. 20 °C i pod ciśnieniem atmosferycznym przez granulaty próbek bentonitów oraz granulaty zeolitu w warunkach całkowitego nasycenia układu parami benzyny silnikowej [38], oleju napędowego [39] oraz benzenu, toluenu i heksanu [40]. Posługiwano się przy tym wagą sorpcyjną McBaina (norma PN-76/C-01350.32). Za wartości maksymalnego przyrostu masy i czasu jego osiągnięcia w odniesieniu do badanej pary adsorbent/węglowodór przyjmowano dane odpowiadające stanowi pełnego nasycenia na krzywych kinetycznych.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wpływ modyfikacji za pomocą QAS na strukturę bentonitów

Na podstawie badań rentgenograficznych stwierdziliśmy, że odległość pomiędzy płaszczyznami krystalograficznymi d_{001} bentonitu BS modyfikowanego QAS A5 (próbka BSA5) uległa wyraźnemu zwiększeniu z 1,25 nm w przypadku niemodyfikowanego BS do ok. 3,36 nm. Rozsuniecie płaszczyzn krystalograficznych d_{001} bentonitów BSN i BW modyfikowanych QAS A5 zwiększyło się odpowiednio z 1,30 nm (BSN) do 3,20 nm (BSNA5) oraz z 1,26 nm (BW) do 3,10 nm (BWA5). Roz-

sunięcie płytek bentonitów dzięki wprowadzeniu QAS między jego warstwy powinno ułatwić adsorpcję cząstek adsorbatów przez tak zmodyfikowane gliny w sposób zależny od budowy chemicznej modyfikatorów. Zostanie to przedstawione w dalszym tekście.

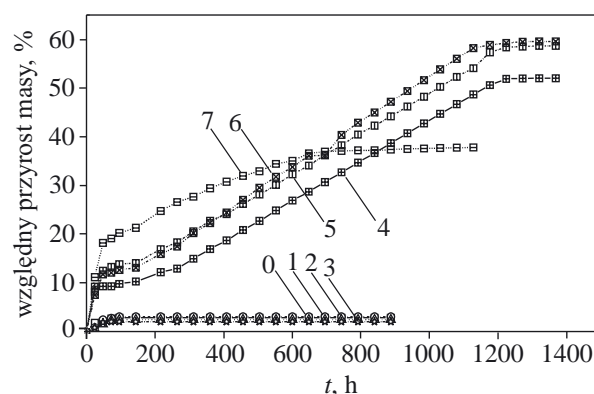
Właściwości adsorpcyjne bentonitu

Na pierwszym etapie badań adsorpcji określaliśmy, który z niemodyfikowanych bentonitów charakteryzuje się najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do par benzyny silnikowej, oleju napędowego, benzenu, toluenu i heksanu. Punktem odniesienia były wyniki pomiarów adsorpcji par tych substancji przez zeolit stosowany najczęściej jako adsorbent par związków organicznych. Na drugim etapie ocenialiśmy adsorpcję par wspomnianych węglowodorów przez wszystkie zmodyfikowane przez nas bentonity. Odpowiednie dane zawiera tabela 3.

Bentonity BSN i BS zarówno w postaci niemodyfikowanej, jak i modyfikowanej charakteryzowały się wyraźnie lepszą niż bentonit BW oraz zeolit zdolnością do adsorpcji.

Na podstawie wyników zestawionych w tabeli 3 można stwierdzić, że obecność QAS w modyfikowanych bentonitach wpływa korzystnie na ich właściwości sorpcyjne. Adsorpcja przez nie par badanych związków staje się znacznie większa niż przez zeolit. Bentonit BSN modyfikowany QAS A6 (BSNA6) adsorbował ww. pary najlepiej spośród wszystkich trzech typów modyfikowanych bentonitów.

Obserwujemy także wyraźną różnicę szybkości i czasu trwania adsorpcji par ww. związków organicznych w przypadku zeolitu i BSNA6. Zeolit już po ok. 100 h uległ pełnemu nasyceniu tymi parami, podczas gdy czas nasycenia badanych modyfikowanych bentonitów jest ok. czternastokrotnie dłuższy. Zjawisko to ilustruje rys. 1 i 2 na przykładach, odpowiednio, benzyny i oleju. Korzyścią wynikającą ze stosowania adsorbenta bentonitowego jest możliwość wykorzystania go po nasyceniu parami omawianych węglowodorów do wytwarzania napełnio-



Rys. 1. Porównanie kinetyki adsorpcji par benzyny silnikowej przez zeolit (3) i bentonity: niemodyfikowane BSN (0), BS (2) i BW (1) oraz bentonit SN modyfikowany QAS — A2, A4, A5 i A6 [odpowiednio: BSNA2 (7), BSNA4 (4), BSNA5 (5) i BSNA6 (6)]

Fig. 1. Comparison of kinetics of gasoline vapor adsorption on zeolite (3), unmodified bentonites BSN (0), BS (2) and BW (1) and on SN bentonite modified with QAS: A2, A4, A5 or A6 [BSNA2 (7), BSNA4 (4), BSNA5 (5) and BSNA6 (6), respectively]

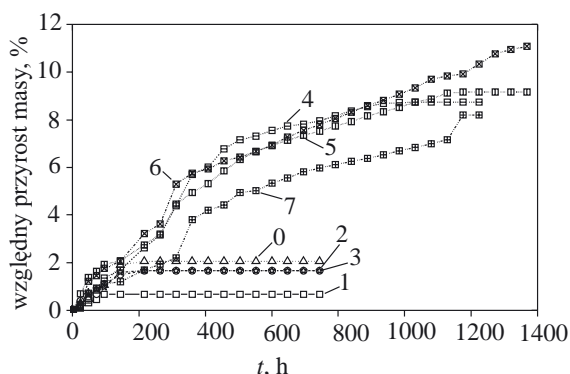
nych kompozycji na podstawie mas bitumicznych. Bentonit w stanie pełnego nasycenia zawiera średnio ok. 50 % (por. tabela 3) zaadsorbowanych związków organicznych, co poprawia łączenie tego napełniacza z taką masą i sprzyja jego lepszemu zdyspergowaniu w kompozycji. Należy nadmienić, że obecność modyfikowanego bentonitu wyraźnie wpływa na poprawę właściwości reologicznych mas bitumicznych [41]. Rozwiązanie to może wyeliminować trudny pod względem technologicznym etap regeneracji lub unieszkodliwienia zużytego adsorbenta, występujący w przypadku stosowanego obecnie do tego celu zeolitu.

Stwierdziliśmy, że efektywność adsorpcji par badanych substancji przez modyfikowane bentonity w istotnym stopniu zależy od zarówno rodzaju, jak i długości łańcucha podstawnika przy azocie w QAS użytej do modyfikacji. Zamiana jednego podstawnika metylowego,

T a b e l a 3. Adsorpcja par związków organicznych (temp. 20 °C) przez badane bentonity, obliczana jako maks. przyrost masy (%)^{*)}
T a b l e 3. Adsorption of organic compounds' vapors (at temp. 20 °C) by bentonites studied, calculated as maximal weight rise (%)

Rodzaj adsorbowanego węglowodoru i użytego bentonitu	Benzyna silnikowa			Olej napędowy			Heksan			Benzen			Toluen		
	BSN	BS	BW	BSN	BS	BW	BSN	BS	BW	BSN	BS	BW	BSN	BS	BW
Rodzaj soli QAS	Maksymalny przyrost masy, %														
—	3,3	2,9	2,3	2,0	1,8	1,0	5,1	4,8	2,0	5,1	4,8	3,1	5,6	5,3	4,2
A1	35,0	31,4	30,2	7,6	6,8	6,7	20,3	15,4	13,2	26,1	24,1	20,6	24,1	20,4	19,1
A2	37,2	33,1	31,8	8,2	7,2	7,3	21,8	16,9	14,3	28,5	26,2	21,4	26,2	23,1	22,8
A3	39,4	36,2	34,6	8,4	7,4	7,5	23,2	18,1	16,2	30,1	27,2	23,6	28,6	25,2	24,2
A4	52,0	46,8	43,2	8,6	7,7	7,7	25,2	19,4	17,1	33,5	30,1	26,8	33,2	29,1	28,6
A5	58,6	50,4	48,8	9,2	8,3	8,5	43,8	32,4	28,3	62,3	56,4	50,1	36,1	32,3	31,8
A6	59,8	51,8	49,8	11,2	10,1	10,3	45,4	34,1	29,1	86,8	74,2	68,9	45,1	41,2	40,8

^{*)} Określony w takich samych warunkach maksymalny przyrost masy zeolitu wyniósł odpowiednio: benzyna silnikowa — 2,8 %, olej napędowy — 1,8 %, heksan — 4,5 %, benzen — 4,0 % i toluen — 5,2 %.



Rys. 2. Porównanie kinetyki adsorpcji par oleju napędowego przez zeolit (3) i bentonity: niemodyfikowane BSN (0), BS (2) i BW (1) oraz bentonit SN modyfikowany QAS — A2, A4, A5 i A6 [odpowiednio: BSNA2 (7), BSNA4 (4), BSNA5 (5) i BSNA (6)]

Fig. 2. Comparison of kinetics of diesel fuel vapor adsorption on zeolite (3), unmodified bentonites BSN (0), BS (2) and BW (1) and on SN bentonite modified with QAS: A2, A4, A5 or A6 [BSNA2 (7), BSNA4 (4), BSNA5 (5) and BSNA6 (6), respectively]

np. R₂ (A2), na hydroksypropylowy (A4) (por. tabela 1) wpływa na poprawę właściwości adsorpcyjnych wszystkich modyfikowanych przez nas bentonitów (por. tabela 3). Jest to związane z efektem znacznego rozszerzenia warstw bentonitu w wyniku wprowadzenia większego podstawnika i jednoczesnego nadania tej glince amfifilowego charakteru ułatwiającego adsorpcję. Znacznie lepszą adsorpcję obserwujemy w przypadku gdy podstawnikiem R₁ jest grupa benzyłowa (A5 i A6) zamiast grupy decylowej (A2 i A4). Prawdopodobnie wiąże się to z jeszcze większymi odległościami między warstwami modyfikowanego bentonitu i swobodniejszą migracją adsorbentu. Zmiana długości łańcucha podstawników R₁ i R₄ z C8 (A1) na C10 (A2) już tylko w niewielkim stopniu poprawia właściwości adsorpcyjne modyfikowanego bentonitu. Natomiast korzystny wpływ przedłużania podstawnika alifatycznego (np. R₄) jest zauważalny wówczas gdy R₁ jest podstawnikiem nie alifatycznym, lecz benzyłowym (A5). Najlepsze wyniki uzyskaliśmy w odniesieniu do bentonitu SN modyfikowanego QAS A6, w przypadku którego maksymalny przyrost masy po adsorpcji benzenu wyniósł aż 86,8 % (por. tabela 3).

PODSUMOWANIE

— Rodzaj podstawników w QAS użytej do modyfikacji bentonitów wpływa w istotnym stopniu na właściwości adsorpcyjne glinki;

— obecność przynajmniej jednego podstawnika aromatycznego (najlepiej benzyłowego) oraz podstawnika alifatycznego o długim łańcuchu węglowym (10 atomów C) w QAS modyfikującej bentonit wyraźnie poprawia jego właściwości adsorpcyjne;

— modyfikowane za pomocą QAS bentonity charakteryzują się znacznie lepszym niż zeolit efektem adsorpcji par związków organicznych na jednostkę masy adsorbenta;

— dodatkową korzyścią płynącą ze stosowania modyfikowanego bentonitu jest możliwość wykorzystania go — po nasyceniu parami węglowodorów — do napełniania kompozycji bitumicznych, co eliminuje konieczny w przypadku zeolitu etap regeneracji lub utylizacji adsorbenta.

Praca była finansowana ze środków MNiSW, nr projektu 3 T09B 088 29.

LITERATURA

1. Alloway B. J., Ayres D. C.: „Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska”, PWN, Warszawa 1999.
2. Głowiak B., Kempa E., Winnicka T.: „Podstawy ochrony środowiska”, PWN, Warszawa 1985.
3. Pawłowski L.: „Chemia środowiska”, WU, Lublin 1990.
4. Bandosz T., Gaweł A., Żyła M.: *Chemia stosowana* 1987, **31**, 217.
5. Awgustinik A. J.: „Ceramika”, Arkady, Warszawa 1984.
6. Kielcew N. W.: „Podstawy techniki adsorpcyjnej”, WNT, Warszawa 1980.
7. Stumm W., Morgan J. J.: „Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemistry equilibria in nature waters”, John Wiley and Sons, New York 1981.
8. Lagaly G.: *Progr. Colloid. Polym. Sci.* 1994, **95**, 61.
9. Ather G. R.: *Waste Management* 1995, **15**, 623.
10. Xu G., Sheng S., Boyd S. A.: *Water Res.* 1996, **30**, 1483.
11. Jaynes W. F., Vance G. F.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996, **60**, 1742.
12. Xu G., Sheng S., Boyd S. A.: *Environ. Sci. Technol.* 1996, **30**, 1553.
13. Lizohoy Z., Jianying Z., Yimin L.: *J. Environ. Sci.* 1996, **8**, 378.
14. Man-Chi. Lo I., Lee C., Lijstrand H. M.: *Wat. Sci. Tech.* 1998, **34**, 319.
15. Man-Chi. Lo I., Mak R. K. M.: *Wat. Sci. Tech.* 1998, **38**, 143.
16. Surygała J., Śliwka E.: *Chem. Inż. Ekol.* 1996, **6**, 131.
17. Koh Sang-Mo, Dixon J. B.: *Appl. Clay Sci.* 2001, **18**, 111.
18. Casal B., Merino J., Serratosa Jose-Maria, Ruiz-Hitzky E.: *Apply Clay Sci.* 2001, **18**, 245.
19. Lee S. Y., Kim S. J.: *Appl. Clay Sci.* 2002, **22**, 55.
20. Al-Asheh S., Bant F., Abu-Aitah L.: *Separat. Purif. Technol.* 2003, **33**, 1.
21. Lee S. Y., Kim S. J., Chung S. Y., Jeong C. H.: *Chemosphere* 2004, **55**, 781.
22. Groisman L., Rav-Acha C., Gerstl Z., Mingelgrin U.: *Appl. Clay Sci.* 2004, **24**, 159.
23. Izdebska-Mucha D.: *Przegląd Geologiczny* 2005, **53**, 766.

24. Majdan M., Tarasiuk B., Gładysz-Płaska A., Pikus S.: *Przem. Chem.* 2007, **2**, 126.
25. Oleksy M., Heneczkowski M.: *Polimery* 2005, **50**, 143.
26. *Pat. pol.* 178 899 (2000).
27. *Pat. pol.* 178 900 (2000).
28. Oleksy M., Galina H.; *Polimery* 1999, **44**, 430.
29. Oleksy M., Galina H.: *Polimery* 2000, **45**, 541.
30. Galina H., Oleksy M.: „Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania”. Wyd. Inst. Techn. Drewna, Poznań 2001, str. 133—146.
31. Pielichowski K., Leszczyńska A.: *Polimery* 2006, **51**, 143.
32. Gałęski A., Piórkowska E.: *Polimery* 2007, **52**, 329.
33. Oleksy M., Heneczkowski M.: *Polimery* 2004, **49**, 806.
34. Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **3**, 793.
35. Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: *Polimery* 2006, **51**, 799.
36. Spychaj T., Heneczkowski M., Pięłowski J., Oleksy M., Kowalczyk K., Galina H., Kiersnowski A.: *Inż. Mat.* 2006, **6**, 1296.
37. Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: *Polimery* 2007, **52**, 345.
38. Karta charakterystyki preparatu niebezpiecznego, „Benzyna silnikowa bezołowiowa 95”, Polski Koncern Naftowy ORLEN S.A., 1998.
39. Karta charakterystyki preparatu niebezpiecznego, „Olej napędowy”, Polski Koncern Naftowy ORLEN S.A., 1999.
40. Bandrowski J.: „Materiały pomocnicze do ćwiczeń i projektów z inżynierii chemicznej”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1993.
41. Zieliński J., Bukowski A.: *Rheol. Acta* 1988, **26**, 307.