

Mateusz KARGULA¹
Jolanta WARCHOŁ²

SORPCJA LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH NA MATERIAŁACH ILASTYCH

Lotne związki organiczne (LZO) jest to zbiór ok. 190 substancji organicznych emitowanych do atmosfery głównie przez przemysł chemiczny i petrochemiczny jako tzw. gazy odlotowe. Skutkiem ich negatywnych oddziaływań są zmiany klimatyczne i degradacja środowiska naturalnego. Obecnie są prowadzone intensywne badania nad modernizacją istniejących instalacji oczyszczania gazów lub nad poszukiwaniem nowych efektywnych i ekonomicznych metod. Ocenia się, że ok. 10% instalacji przemysłowych do redukcji/eliminacji zanieczyszczeń w gazach odlotowych stosuje się techniki adsorpcyjne. Jest to wysoko sprawny, a zarazem prosty pod względem aparaturowym proces, który zapewnia usunięcie większości zanieczyszczeń nawet w przypadku niskich stężeń ($<1 \text{ mg/dm}^3$). Zarówno efektywność, jak i ekonomika procesów adsorpcyjnych zależą od właściwości materiału sorpcyjnego, w tym możliwości odzysku zaadsorbowanych substancji oraz wielokrotnego użycia sorbentu. W pracy zamieszczono przegląd literatury dotyczący adsorpcji lotnych związków organicznych (LZO) na naturalnych oraz aktywowanych fizycznie i chemicznie (interkalacja, pilarowanie) materiałach ilastych. Stwierdzono, że każdy sposób modyfikacji prowadzi do poprawy ich właściwości sorpcyjnych związanych ze zwiększeniem pola powierzchni właściwej oraz selektywności względem wybranych zanieczyszczeń. Perfekcyjna sorpcja LZO na materiałach ilastych zależy od polarności sorbowanych cząstek oraz rodzaju oddziaływań pomiędzy cząsteczkami a powierzchnią sorpcyjną. Te ostatnie odnoszą się do rodzaju i liczby grup funkcyjnych obecnych na powierzchni sorpcyjnej materiału. Koszty oraz efektywność procesu wskazują, że są to sorbenty, które mogą stanowić alternatywę dla powszechnie stosowanych węgla aktywnych.

Słowa kluczowe: sorpcja LZO, materiały ilaste, interkalacja, pilarowanie

1. Wprowadzenie

Lotne związki organiczne (LZO) jest to szereg substancji organicznych, które najogólniej można podzielić na 4 grupy: 1) chlorowęglowodory, 2) wę-

¹ Mateusz Kargula, mateuszkargula@gmail.com

² Autor do korespondencji/coresponding author: Joanna Warchoł, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, tel. 17 8651316, e-mail: jwarchol@prz.edu.pl

glowodory aromatyczne, 3) mono- i polialkohole, 4) ketony. Ich głównym źródłem jest przemysł chemiczny i petrochemiczny, z których do powietrza atmosferycznego są emitowane jako tzw. gazy odlotowe. Ponadto LZO są głównymi składnikami sadzy i smoły, rozpuszczalników, środków czyszczących i odtłuszczających, smarów oraz paliw ciekłych [1]. Ich występowanie w środowisku naturalnym jest niepożądane przede wszystkim ze względu na właściwości rakotwórcze. W wyniku fotochemicznej reakcji LZO z NO_x i innymi składnikami powietrza atmosferycznego powstaje ozon – główny składnik chmur czarnego pyłu (smogu). Inne składniki smogu – chlorofluorometany zwiększają absorpcję i emisję promieniowania podczerwonego. Skutkiem tych oddziaływań jest tzw. efekt cieplarniany i w konsekwencji zmiany klimatyczne. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji oraz Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych dopuszczalny poziom emisji LZO do powietrza w przeliczeniu na całkowity węgiel organiczny (CWO) ustalony dla poszczególnych typów instalacji przemysłowych mieści się w zakresie 20-150 mg/m^3 .

Procesy oczyszczania gazów odlotowych najogólniej dzielą się na destrukcyjne oraz umożliwiające odzyskanie usuniętych substancji. Do pierwszej grupy zalicza się utlenianie termiczne, katalityczne lub adiabaticzne oraz biofiltrację do drugiej zaś – absorpcję, adsorpcję, kondensację oraz procesy membranowe [2]. Praktyczne zastosowanie wymienionych metod wymaga często dużych nakładów finansowych i zachowania ścisłych reżimów technologicznych.

Jednym z wysoko sprawnych, a zarazem prostych pod względem aparaturowym procesów jest adsorpcja. Metoda ta zapewnia usunięcie większości LZO występujących nawet w niskich stężeniach ($<1 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Ponadto istnieje możliwość odzyskania zaadsorbowanych substancji oraz wielokrotnego użycia sorbentu. Ocenia się, że ok. 10% instalacji przemysłowych do redukcji/eliminacji zanieczyszczeń w gazach odlotowych stosuje techniki adsorpcyjne [3]. Ilość ta będzie rosła ze względu na nowe, zastrzone przepisy Prawa ochrony środowiska. Zarówno efektywność, jak i ekonomika procesów adsorpcyjnych zależą od zastosowanego materiału sorpcyjnego. Największe znaczenie komercyjne mają węgle aktywne. Charakteryzują się mikroporowatą strukturą oraz dużą powierzchnią sorpcyjną (właściwą) A_{BET} (750-1300 m^2/g). Obecne zapotrzebowanie na ten materiał sięga pół miliona Mg rocznie [4]. Niestety regeneracja węgla aktywnych przeprowadzona metodą wysokotemperaturowej desorpcji stwarza niebezpieczeństwo samozapłonu złoża, a także wiąże się z częściowym ubytkiem masy i zmniejszeniem pojemności sorpcyjnej. Dodatkowym problemem jest cena rynkowa, która waha się na poziomie 2,0-5,0 US\$/kg w zależności od wielkości powierzchni właściwej, rodzaju oraz postaci węgla. W związku z tym obecnie prowadzone badania naukowe skupiają się na poszukiwaniu alternatywnych materiałów sorpcyjnych. Do grupy tej można zaliczyć rozpowszechnione w przyrodzie materiały ilaste.

2. Charakterystyka materiałów ilastych

Materiały ilaste są to uwodnione krzemiany o budowie warstwowej (pakietowej) lub warstwowo-wstęgowej. Podstawę pakietów stanowią:

- krzem w koordynacji z 4 atomami tlenu, centra tlenu tworzące figurę geometryczną tetraedru, w środku którego znajduje się atom Si,
- glin (lub magnez) w koordynacji z 6 atomami tlenu lub grupami OH tworzący łącznie figurę oktaedru.

Zasadniczo wyróżnia się trzy grupy materiałów ilastych różniące się od siebie rodzajem pakietów:

- pakiety dwuwarstwowe
- typ pakietu 1:1, np. kaolin (kaolinit, haloizyt),
- typ pakietu 2:1, np. pirofyllit, talk, smektyt (montmorillonit, bentonit), wermikulit, mika, ilit,
- pakiety trójwarstwowe, typ pakietu 2:1:1, np. chloryt.

Cechą charakterystyczną materiałów ilastych jest zdolność wymiany kationów oraz pęcznienie. Wymiana kationów polega na zamianie ruchliwych kationów (np. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) obecnych w przestrzeni międzypakietowej materiału z kationami fazy zewnętrznej (ciekłej). Natomiast pęcznienie makroskopowe jest rezultatem specyficznych oddziaływań z wodą, która formuje warstwy monomolekularne na zewnętrznych i wewnętrznych powierzchniach kryształów krzemianowych i wypełnia wolne przestrzenie pomiędzy nimi [5]. Materiały ilaste, które zastosowano do sorpcji LZO zestawiono w tab. 1. Analiza zamieszczonych danych wskazuje, że mają one wielokrotnie mniejszą powierzchnię właściwą niż komercyjne węgle aktywne. Są to cząsteczki o średnicy poniżej 2 μm o niewielkiej porowatości wewnętrznej. Różnica w wielkości powierzchni właściwej (A_{BET}) obserwowana dla dwu materiałów o podobnym składzie chemicznym i mineralogicznym (smektyty), ale pochodzących z różnych złóż (Porto Santo i Benavila) wynika z różnej objętości mikroporów ($3,4 \times 10^{-5} \text{ dm}^3/\text{g}$ smektyt z Porto Santo i $0,9 \times 10^{-5} \text{ dm}^3/\text{g}$ smektyt z Benavila) [6].

3. Sorpcja LZO na materiałach ilastych

Sorpcja na materiałach surowych (niemodyfikowanych chemicznie)

Badania sorpcji LZO na materiałach ilastych prowadzi się zazwyczaj w warunkach przepływowych z wykorzystaniem analizatora grawimetrycznego lub niekomercyjnych instalacji własnej konstrukcji. Kluczowymi elementami takiej instalacji są: zbiornik gazu ciekłego, mieszalnik gazu (umożliwiający uzyskanie gazu o określonym składzie), termostatowana kolumna sorpcyjna, odpowiednie urządzenia pomiarowe (przepływomierze) oraz analizator zmian stężenia na wejściu i wyjściu z kolumny.

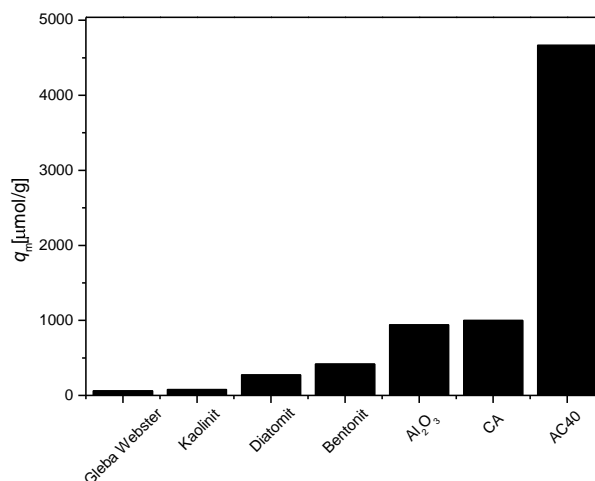
Tabela 1. Powierzchnia właściwa oraz skład chemiczny i mineralogiczny materiałów ilastych zastosowanych do sorpcji LZO

Table 1. Sorption area (A_{BET}), chemical and mineralogical composition of clay minerals

Material	Pa-kiet	Pocho-dzenie	Skład chemiczny	Skład mine-ralogiczny	A_{BET} [m^2/g]	Literatura
Bentonit	2:1	Maroko, region Nador	SiO ₂ 74%; Al ₂ O ₃ 13,1%; CaO 5,36%; MgO 2,9%; Fe ₂ O ₃ 1,88%; Na ₂ O 1,1%; K ₂ O 0,52%; SO ₃ 0,38%; Cl 0,32; CuO 0,13%; TiO ₂ 0,12%; ZnO 0,1%	–	83.5	[3]
Diatomit	–	Maroko, region Nador	SiO ₂ 72,8%; Al ₂ O ₃ 5,22%; CaO 5,86%; MgO 1,13%; Fe ₂ O ₃ 1,94%; Na ₂ O 0,83%; K ₂ O 0,901%; TiO ₂ 0,27%	kaolinit, dolomit, halit	21	[7]
Laponit	–	Laporte-Industries Ltd.	SiO ₂ 60,4%; Fe ₂ O ₃ 0,02%; CaO 0,2%; MgO 26,0%; Na ₂ O 3,0%; H ₂ O(strukturalny) 6,9%; SO ₃ 0,1%; Li ₂ O 1,1%	hektoryt	347	[8]
Smektyt	2:1	Porto Santo	SiO ₂ 50,1%; Al ₂ O ₃ 16,8%; Fe ₂ O ₃ 9,1%; TiO ₂ 1,8%; CaO 2,0%; MgO 4,1%; K ₂ O 0,58%; Na ₂ O 0,15%	smektyt 93%	142	[7]
Smektyt	2:1	Benavila	SiO ₂ 52,0%; Al ₂ O ₃ 15,9%; Fe ₂ O ₃ 8,6%; TiO ₂ 0,3%; CaO 2,8%; MgO 4,6%; K ₂ O 0,17%; Na ₂ O 0,052%	smektyt 84%	49	[7]
Montmorylonit	2:1	Wyoming	SiO ₂ 60,9%; Al ₂ O ₃ 21,0%; Fe ₂ O ₃ 3,7%; TiO ₂ 0,2%; CaO 1,4%; MgO 2,7%; K ₂ O 0,3%; Na ₂ O 2,4%	Na ⁺ -Ca ⁺ montmorylonit	67	[7]

Na rysunku 1. porównano efektywność sorpcji *o*-ksylenu (o stężeniu początkowym $C_o = 3600 \text{ mg/dm}^3$) na różnych materiałach sorpcyjnych. Wyznaczony na podstawie zamieszczonych danych szereg maleje wraz ze zmniejszaniem powierzchni właściwej (A_{BET}) sorbentu: węgiel aktywny AC40 ($A_{BET} = 1300 \text{ m}^2/\text{g}$) > węgiel aktywny China AC Industries Co. ($A_{BET} = 990 \text{ m}^2/\text{g}$) > bentonit ($A_{BET} = 83,5 \text{ m}^2/\text{g}$) > diatomit ($A_{BET} = 21 \text{ m}^2/\text{g}$) > kaolinit ($A_{BET} = 13,6 \text{ m}^2/\text{g}$) > gleba Webster ($2,6 \text{ m}^2/\text{g}$) [3]. Zaadsorbowane na powierzchni materiałów ilastych zanieczyszczenia gazowe można usunąć przepuszczając przez kolumnę sorpcyjną N₂. Sprawność desorpcji *o*-ksylenu w temperaturze 27°C ze złóż bentonitu i diatomitu wynosiła około 88%, co stanowi odpowiednio 370 i 137 ($\mu\text{mol/g}$). Całkowitą desorpcję z obu złóż uzyskano, podnosząc temperaturę do 200°C. Analogiczny proces desorpcji *o*-ksylenu przeprowadzony dla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wymagał podniesienia temperatury do 300°C. Należy również dodać, że po

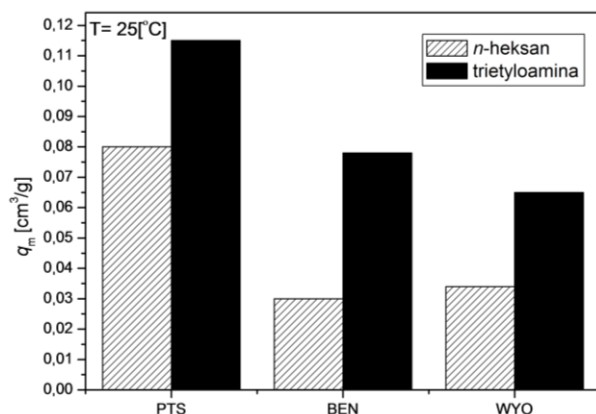
trzech kolejnych cyklach adsorpcja – desorpcja nie zaobserwowano zmniejszenia pojemności sorpcyjnej bentonitu.



Rys. 1. Porównanie efektywności sorpcji *o*-ksylenu na niemodyfikowanych materiałach sorpcyjnych (dla $C_o = 3600 \text{ mg/dm}^3$), na podstawie [3]

Fig 1. Comparison of *o*-xylene sorption on unmodified sorbents (for $C_o = 3600 \text{ mg/dm}^3$), based on [3]

Drugim obok powierzchni właściwej parametrem decydującym o efektywności sorpcji LZO na materiałach ilastych jest pojemność kationowymienna (CEC). Analiza sorpcji par *n*-ksylenu i trietyloaminy na smektytach z Porto Santo (PTS) i z Benavila (BEN) oraz montmorylonicie z Wyoming (WYO) (tab. 1.) wskazuje, że efektywność procesu maleje w szeregu malejącej CEC: smektyt z Porto Santo (CEC = 120,3 mg/g) > smektyt z Benavila (CEC = 116,5 mg/g) > montmorylonit z Wyoming (CEC = 115,5 mg/g). Ponadto badania Carvalho i in. [6] wskazują, że selektywna sorpcja LZO nie jest limitowana efektem sterycznym (stosunek rozmiaru kanałów sorpcyjnych do średnicy sorbowanych cząstek, rys. 2.). Większa efektywność sorpcji *n*-heksanu (średnica cząstki 0,49 nm) niż trietyloaminy (średnica cząstki 0,78 nm) wynika z większego powinowactwa materiałów ilastych do związków niepolarnych niż cząsteczek trudno polaryzowalnych. Według Piresa i in. [9] sorpcja *n*-heksanu na smektytach i montmorylonitach zachodzi w wyniku oddziaływań polaryzacyjnych, których wielkość jest uzależniona od rodzaju kationów wymiennych obecnych na powierzchni sorpcyjnej. Jest to istotna różnica pomiędzy sorbentami naturalnymi a komercyjnie stosowanymi do sorpcji LZO węglami aktywnymi, których selektywne właściwości sorpcyjne odnoszą się tylko do rozmiarów sorbowanych cząstek [1].



Rys. 2. Porównanie efektywność sorpcji *n*-heksanu i trietyloaminynasmeptycie PTS, smektycie BEN, montmorillonite WYO w temperaturze 25 °C, na podstawie [6]

Fig 2. Comparison of *n*-hexane and triethylamine (C₂H₅)₃N sorption on smectite PTS, smectite BEN and montmorillonite WYO, at temperature 25 °C, based on [6]

Sorpcja na materiałach modyfikowanych

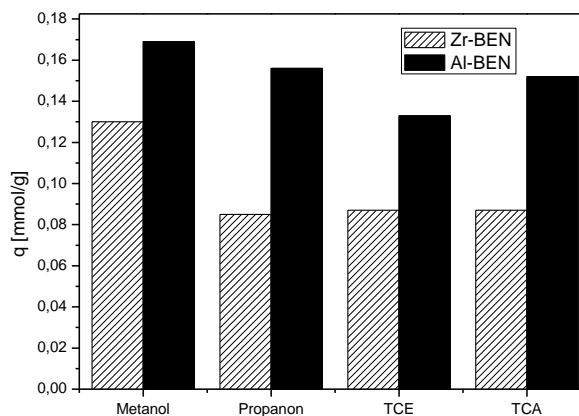
Mniejsza pojemność sorpcyjna materiałów ilastych w porównaniu z węglami aktywnymi wynika przede wszystkim ze znacznie mniejszej powierzchni właściwej. W literaturze można znaleźć różne przykłady obróbki chemicznej materiałów ilastych, której rezultatem jest zwiększenie powierzchni właściwej. Pierwszym etapem procesu jest zazwyczaj przygotowanie formy homojonowej materiału. Aktywacja polega na kontakcie materiału z solą chlorkową (najczęściej NaCl lub NH₄Cl) w celu podstawienia kationów wymiennych obecnych w strukturze międzypakietowej na jony Na⁺. Drugim etapem jest właściwa modyfikacja, którą można przeprowadzić na drodze pilarowania lub interkalacji.

Pilarowanie polega na dodaniu soli chlorkowych (AlCl₃ lub ZrOCl₂) do wodnej zawiesiny sorbentu. Mieszaninę utrzymuje się w wysokiej temperaturze (kalcynowanie w 350°C), po czym dokonuje korekty odczynu do pH ≈ 6. Oddzieloną fazę stałą płucze się, a następnie poddaje liofilizacji (suszeniu sublimacyjnemu zamrożonych substancji). Pilarowane materiały ilaste mają nawet 7-krotnie większą powierzchnię właściwą niż materiały niemodyfikowane (tab. 2.). Wielkość uzyskanej powierzchni zależy od: właściwości materiału surowego (składu chemicznego, mineralogicznego, wielkości kryształów), rodzaju formy homojonowej i zastosowanej do interkalacji soli chlorkowej. Czynniki te wpływają na rozmiar i dystrybucję mikroporów, co w istotnym stopniu może różnicować właściwości sorpcyjne uzyskanych materiałów [6].

Tabela 2. Procentowy skład chemiczny, powierzchnia właściwa (A_{BET}) smektytu PTS, smektytu BEN i montmorylonitu WYO, surowych i interkalowanych AlCl_3 lub ZrOCl_2 Table 2. Sorption area (A_{BET}) and mineralogical composition of smectite PTS, smectite BEN and montmorillonite WYO, raw and intercalated by AlCl_3 or ZrOCl_2

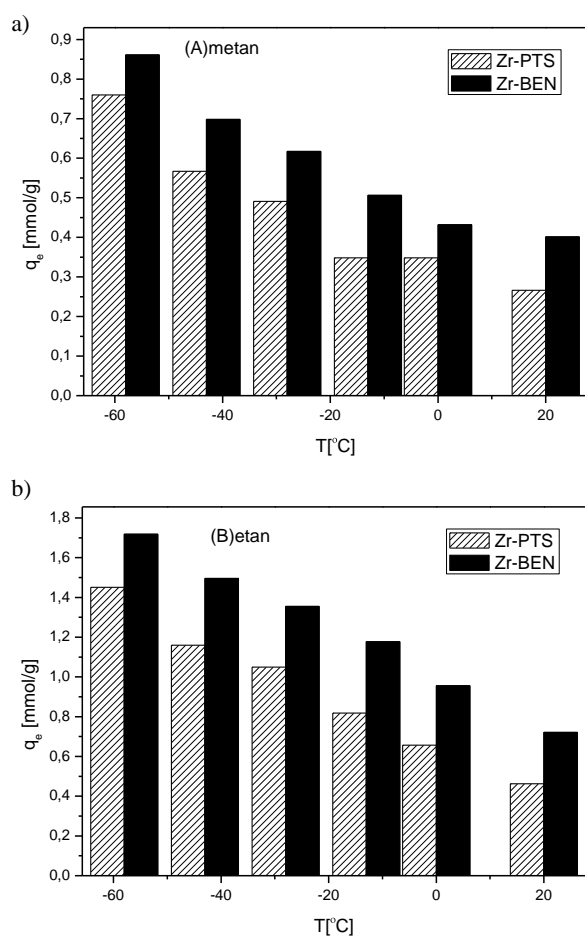
Materiał	Skład chemiczny								A_{BET} surowy [m ² /g]	A_{BET} AlCl_3 [m ² /g]		A_{BET} ZrOCl_2 [m ² /g]	
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O		forma Na^+	forma NH_4^+	forma Na^+	forma NH_4^+
PTS	50,1	16,8	9,1	1,8	2,0	4,1	0,58	0,15	142	252	-	266	-
BEN	52,0	15,9	8,6	0,3	2,8	4,6	0,17	0,05	49	302	335	266	263
WYO	60,9	21,0	3,7	0,2	1,4	2,7	0,3	2,4	67	270	-	-	-

Wyznaczony na podstawie danych zamieszczonych na rys. 3. szereg efektywności sorpcji wybranych LZO na pilarowanym smektycie (BEN) jest następujący: metanol > propanon > TCA > TCE. Miejsce w szeregu jest uwarunkowane zarówno rozmiarami sorbowanych cząstek, jak i ich właściwościami.

Rys. 3. Porównanie efektywności sorpcji metanolu, propanonu, TCE oraz TCA na Zr-BEN i Al-BEN, w formie NH_4^+ , na podstawie [9]Fig. 3. Comparison of methanol, acetone, TCE and TCA sorption on Zr-BEN and Al-BEN, in NH_4^+ form, based on [9]

Mniejsza efektywność sorpcji metanu (rys. 4a) niż etanu (rys. 4b) wynika z jego mniejszej polaryzowalności. Wiązanie LZO na powierzchni pilarowanych materiałów może zachodzić w wyniku: 1) oddziaływań niespecyficznych doty-

czących różnicy pomiędzy rozmiarami porów a średnicą adsorbowanych cząstek, 2) oddziaływań pomiędzy powierzchnią sorpcyjną a dipolem organicznym (np. dla sorpcji chlorowęglodorów), 3) oddziaływań pomiędzy kationami wymiennymi obecnymi w strukturze wewnętrznej a spolaryzowanymi atomami chloru, 4) utworzenia wiązań wodorowych pomiędzy atomami wodoru adsorbentu a atomami tlenu sieci krystalicznej adsorbenta [1]. Te ostatnie są w głównej mierze odpowiedzialne za preferencyjne wiązanie metanolu [7]. Niezależnie od właściwości sorbowanych molekuł wraz ze wzrostem temperatury maleje efektywność ich sorpcji (rys. 4.).



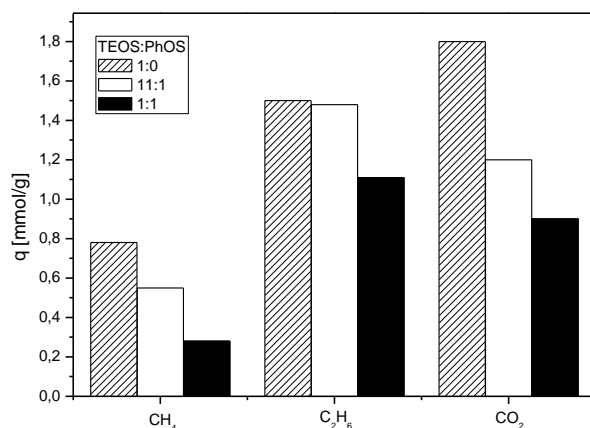
Rys. 4. Wpływ temperatury na efektywność sorpcji: a) metanu, b) etanu na Zr-PTS i Zr-BEN, w formie Na^+ , na podstawie [9]

Fig. 4. Temperature effect on: a) methane, b) ethane, sorption on Zr-PTS and Zr-BEN, in Na^+ form, based on [9]

Interkalacja polega na wprowadzeniu do przestrzeni międzypakietowej materiału ilastego soli organicznej. Najczęściej stosuje się IV-rzędowe aminy organiczne, tj. bromek heksadecylo-trimetylo-aminy (HDTMA-Br) jako surfaktant główny. Mieszaninę utrzymuje się w podwyższonej temperaturze (50°C), a następnie wypłukuje nadmiar modyfikanta i suszy do stałej masy. Drugim etapem interkalacji jest usztywnienie struktury materiału. W tym celu produkt pierwszego etapu kontaktuje się z mieszaniną oktyloaminy (DDA, surfaktant wspomagający) i krzemianu (tetraetylo-krzemian TEOS lub mieszanina TEOSu i fenylotrietylokrzemianu PhOS). Całość miesza się przez kilka godzin w temperaturze otoczenia, a oddzielną fazę stałą poddaje kalcynacji w temperaturze 550°C. Poddane takiej obróbce materiały ilaste zwiększają średnio 10-krotnie swoją powierzchnię właściwą [3, 10]. W literaturze nazywa się je heterostrukturnymi materiałami ilastymi (*Porous Clay Heterostructures* – PCH). Wykazują one większe powinowactwo do organicznych związków alifatycznych niż aromatycznych [10].

Na rysunku 5. porównano efektywność sorpcji CH₄, C₂H₆ i CO₂ na smektycie WYO usztywnianym mieszaniną tetraetoksykrzemianu (TEOS) i fenylotrietylokrzemianu (PhOS) w różnym stosunku molowym. Wraz ze wzrostem PhOS zwiększa się liczba grup fenylowych na powierzchni sorbentu oraz objętość mezoporów. Analiza zamieszczonych danych wskazuje, że największą efektywność sorpcji użytych do badań związków uzyskano dla materiału sieciowanego samym TEOSem (TEOS:PhOS = 1:0). Wyznaczony dla tego sorbentu szereg selektywności jest następujący: CO₂ > C₂H₆ > CH₄. Natomiast materiały usztywniane mieszaniną TEOS i PhOS (TEOS:PhOS = 11:1 i 1:1) największe powinowactwo wykazują do etanu: C₂H₆ > CO₂ > CH₄ (rys. 5.). Przeprowadzone badania wskazują, że reaktywność sorbowanych cząstek zależy od ich polaryzowalności, entalpii parowania, pola przekroju poprzecznego i objętości krytycznej [11]. Powierzchnia sorpcyjna zawierająca pierścienie aromatyczne wykazuje większe powinowactwo do C₂H₆. Natomiast ze względu na większy moment kwadrupolowy CO₂ (3,3 x 10⁻¹⁹ dm²) będzie chętniej oddziaływał z grupami OH struktury krzemianowej niż grupami fenolowymi [11]. Zatem zmiana preferencyjnej sorpcji wraz ze zmianą stosunku TEOS:PhOS jest związana ze zmianą dominujących oddziaływań pomiędzy sorbowanymi cząsteczkami a powierzchnią sorpcyjną.

Wyniki sorpcji wybranych LZO na interkalowanym bentonicie ujawniają, że szereg efektywności sorpcji wyznaczony dla pojedynczej warstwy adsorpcyjnej (sorpcja monowarstwowa) (N₂ > aceton > etylobenzen > *o*-ksylen > toluen > *m*-ksylen > *p*-ksylen) nie pokrywa się z szeregiem wyznaczonym dla tych samych związków zaabsorbowanych wielowarstwowo (N₂ > aceton > etylobenzen > *p*-ksylen > *m*-ksylen > *o*-ksylen > toluen) [10]. Wynika stąd, że przy tworzeniu kolejnych warstw adsorpcyjnych główną siłą wiążącą są oddziaływania pomiędzy adsorbtywem a zaabsorbowanymi cząsteczkami.



Rys. 5. Porównanie efektywności sorpcji CH₄, C₂H₆ i CO₂ na smektycie WYO usztywnianym mieszaniną TEOS i PhOS w stosunku molowym: 1:0; 11:1; 1:1, na podstawie [11]

Fig. 5. Comparison of CH₄, C₂H₆ and CO₂ sorption on smectite WYO stiffened by mixture of TEOS i PhOS in molar ratio: 1:0; 11:1; 1:1, based on [11]

Tabela 3. Ceny sorbentów LZO

Table 3. Market price of materials used for LZO sorption

Material	Cena [\$/kg]	Źródło informacji
AC 40	2-5	Loco producent
Bentonit PTS	0,04	[6]
Bentonit „Zębiec” PL	0,2-0,23	Loco producent
Diatomit	0,25	[7]
γ-Al ₂ O ₃	3-4	Loco producent
SiO ₂	3-4	Loco producent
Zeolit SK	0,2-0,5	Loco producent
AC Organosorb 10	2,2-2,5	Loco producent
AC Organosorb 10 CO	2,6-2,9	Loco producent
AC Airpel 10	2,3-2,5	Loco producent
AC Organosorb 10 AA	2,8-3,1	Loco producent
AC Organosorb 11 AA	3,1-3,7	Loco producent
AC Organosorb 200-1 Wi	2,8-3,1	Loco producent
AC Airpel 1 DS-2	4,6-5,5	Loco producent
AC Airpel 1 DM-1	4-4,6	Loco producent
AC Organosorb 200 C 303	3,7-4,3	Loco producent
AC Paradox 20	1,5-1,8	Loco producent

W pracy Pinto i in. [12] interkalowany HDTMA smektyt (PTS) poddano dalszej modyfikacji solami cyrkonu IV (etoksylanemcyrkonu lub ZrOCl₂). Do-

datek soli cyrkonowej w ilości > 10% w stosunku do krzemianu może powodować destrukcję struktury krzemianowej. Natomiast dodatek w ilościach 5-10% zwiększa selektywność interkalowanych materiałów względem wybranych LZO (tj. *p*-ksylen, toluen, benzen). Właściwości selektywne zależą od rodzaju użytej soli cyrkonowej (organiczna, nieorganiczna). Stwierdzono, że wybiórcza sorpcja jest efektem specyficznych wzajemnych oddziaływań sorbatu z sorbtywem, a nie efektem sterycznym. Należy jednak podkreślić, że poddane dodatkowej obróbce materiały mają mniejszą powierzchnię właściwą (A_{BET}) i mniejszą całkowitą objętość porów niż materiały interkalowane [12]. W tabeli 3. zestawiono ceny przykładowych sorbentów służących do usuwania LZO.

4. Podsumowanie

Materiały ilaste są rozpowszechnione i łatwo dostępne w przyrodzie. Ich główną wadą jest mała pojemność sorpcyjna. Oznacza to, że do usunięcia danej ilości LZO konieczne jest zastosowanie znacznie większej ilości materiału (większe gabaryty adsorberów), niż w przypadku np. węgla aktywnego. Badania efektywności sorpcji *o*-ksylenu na surowym bentonicie i komercyjnie dostępnym $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ potwierdzają, że ten ostatni ma prawie 2-krotnie większą pojemność sorpcyjną. Z drugiej jednak strony, ponieważ gęstość nasypowa bentonitu (550 g/dm^3) jest 11-krotnie większa niż $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (50 g/dm^3), wymagana objętość bentonitu konieczna do sorpcji *o*-ksylenu jest 6-krotnie mniejsza niż objętość $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7]. Warto również podkreślić, że istnieje możliwość desorpcji zaadsorbowanych na bentonicie LZO w temperaturze niższej niż wymagana dla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nawet kilkukrotny cykl sorpcji–desorpcji nie powoduje obniżenia pojemności sorpcyjnej bentonitu.

Komercyjne dostępne węgle aktywne adsorbują większość LZO nieselektywnie, dlatego o efektywności sorpcji decyduje efekt steryczny (średnica porów wewnętrznych sorbentu). Stąd też głównym czynnikiem decydującym o czasie zatrzymania w kolumnie sorpcyjnej są rozmiary sorbowanych cząsteczek. Z kolei preferencyjna sorpcja LZO na materiałach ilastych zależy od polarności sorbowanych cząstek oraz rodzaju oddziaływań pomiędzy cząsteczkami a powierzchnią sorpcyjną. Te ostatnie odnoszą się do rodzaju i liczby grup funkcyjnych obecnych na powierzchni sorpcyjnej materiału. Odpowiednia chemiczna modyfikacja umożliwia regulowanie zarówno liczbą, jak i rodzajem grup funkcyjnych, a tym samym zwiększeniem pojemności sorpcyjnej i wpływaniem na zmianę selektywności. Otwiera to możliwość przygotowania (na drodze modyfikacji) materiału sorpcyjnego do oczyszczania konkretnej mieszaniny gazów odlotowych z dominującym (kluczowym) składnikiem mieszaniny, który będzie preferencyjnie sorbowany.

Literatura

- [1] Pires J., Carvalho A., Carvalho M.B.: Adsorption of volatile organic compounds in Y zeolites and pillared clays. *Micropor. Mesopor. Mater.*, no 43, 2001, pp. 277-287.
- [2] Khan F.I., Ghoshal A.K.: Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *J. LossPreven. Proc. Ind.*, no 13, 2000, pp. 527-545.
- [3] Zaitan H., Bianchi D., Achak O., Chafik T.: A comparative study of the adsorption and desorption of oxylene onto bentonite clay and alumina. *J. Hazadr. Mater.*, no 153, 2008, pp. 852-859.
- [4] Marsh H., Rodriguez-Reinoso F.: *Activated carbon*. Oxford 2006.
- [5] Bednarek R., Dziadowiec H., Pokojaska U., Prusinkiewicz Z.: *Badania ekologiczno-geboznawcze*. PWN, Warszawa 2004, s. 176-181.
- [6] Carvalho M.B., Pires J., Carvalho A.P.: Characterisation of clay and aluminum pillared clays by adsorption of probe molecules. *Micropor. Mater.*, no 6, 1996, pp. 65-77.
- [7] Zatian H., Chafik T.: FTIR determination of adsorption characteristics for volatile organic compounds removal on diatomite mineral compared to commercial silica. *C.R. Chimie.*, no 8, 2005, pp. 1701-1708.
- [8] Neumann B.S., Sansom K.G.: The formation of stable sols from laptonite, a synthetic hectorite-like clay. *Clay Minerals.*, no 8, 1970, pp. 389-405.
- [9] Pires J., Carvalho M.B., Ribeiro F.R., Derouane E.G.: Adsorption of Fe(CO)₅ in Y and ZSM-20 zeolites: textural properties of thermally decomposed products. *Micropor. Mater.*, no 3, 1995, pp. 573-580
- [10] Qu F., Zhu L., Yang K.: Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH). *J. Hazadr. Mater.*, no 170, 2009, pp. 7-12.
- [11] Pires J., Bestillerio M., Pinto M., Gil A.: Selective adsorption of carbon dioxide, methane and ethane by porous clays heterostructures. *Sep. Pur. Tech.*, no 61, 2008, pp. 161-167.
- [12] Pinto M.L., Marques J., Pires J.: Porous clay heterostructures with zirconium for the separation of hydrocarbon mixtures. *Sep. Pur. Tech.*, no 98, 2012, pp. 337-343.

SORPTION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS ONTO CLAY MATERIALS

Summary

VOCs are important hazard chemicals present outdoor and indoor air. They are the main source of chemical and petrochemical industry, which are emitted into atmosphere in the form of waste gases. Process of flue gas cleaning was divided into: destructive and allowing recovery of undesirable compounds. Adsorption is widely accepted due to their easy operation and low cost. This methods assures the removal of most the existing VOCs even at low concentration (<1 mg/dm³). Activated carbons are generally used in many adsorption process because of their highly developed surface area and large pore volume. However, some disadvantages have been frequently encountered, such as flammability, pore clog, hygroscopicity and problems with regeneration. Therefore, scientific research are focused on searching for alternative sorption materials. This group included widespread in nature clay materials. The abundance of them and their low

cost are likely to make it a strong candidate as an adsorbent for the removal of VOCs from waste gases. Various methods of modification and surface activation have been investigated in order to enhance both sorbents capacity and selectivity. The review collects the research results obtained for adsorption of volatile organic compounds (VOCs) on natural as well as surface modified (by intercalation or pillaring) clay materials. The mechanism of VOCs adsorption was discussed in relation to individual adsorbent-adsorbate interactions. Valorization of clay materials identified that the clay materials price is lower as compared to activated carbon.

Keywords: sorption of VOCs, clay materials, intercalation, pillaring

Przesłano do redakcji: 2.07.2013 r.

Przyjęto do druku: 02.06.2014 r.

DOI: 10.7862/rb.2014.9