

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ФОСФАТІВ З РІДКОЇ ФАЗИ

Гумницький Я.М. д-р техн. наук, професор,
Сабадаш В.В. канд. техн. наук, ст. викладач,
Тижбір Г.А., аспірант

Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів

Досліджено механізм сорбції фосфат-іонів клиноптилолітом Сокирницького родовища. Встановлено вплив рН середовища на інтенсивність поглинання P_2O_5 цеолітом та обсяги вимивання обмінних катіонів з цеолітового каркасу. Проведено узагальнення отриманих результатів дослідження та розрахункових даних.

The mechanism of phosphate-ions adsorption of the clinoptilolite of Socirnitsia deposit is explored. Influence of pH of environment on intensity of P_2O_5 absorption by the zeolite is set and volumes of washing of exchange cations from the framework of zeolite are investigated. Generalization of the got results of research and calculation data is carried out.

Ключові слова: фосфати, цеоліт, рівновага, адсорбція, стічні води.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями. Сорбційне вилучення фосфатів з рідкої фази знаходить широке застосування як у промисловості, так і в охороні навколишнього середовища. Особливо цей процес є актуальним через використання штучних міючих засобів, мінеральних фосфорних добрив, тощо. Одним з адсорбентів, які відзначаються високими технологічними параметрами, є природні та синтетичні цеоліти [1].

Ефективність поглинання іонів залежить від багатьох факторів, у т.ч. зовнішньо та внутрішньодифузійного перенесення. Іонообмінний процес проходить в тих випадках, коли концентрація сорбованого катіону є рівною чи меншою за концентрацію обмінних катіонів. Зі збільшенням концентрації починає переважати процес адсорбційного поглинання. Відомо, що цеоліти мають здатність поглинати іони не лише за механізм фізичної адсорбції, але й, де вони іонного обміну та проявляють себе як катіонообмінники. В літературі широко описано механізми адсорбції приведено ізотерми поглинання різних речовин на клиноптилоліті [2].

Первинною будівельною одиницею цеолітового каркасу є тетраедр, центр якого зайнятий атомами кремнію або силіцію, а у вершинах розміщені чотири атоми кисню. Таким чином сукупність тетраедрів утворює неперервний каркас. Цеоліти належать до алюмосилікатів зі скелетною структурою, що містить порожнечі заповнені крупними іонами та молекулами води. Вміст води в клиноптилоліті становить від 17 до 24 молекул на елементарну комірку. Особливість їх будови обумовлює значну рухливість іонів та води і призводить до здатності цеолітів до реакцій іонного обміну та дегідратації. Кожен з атомів кисню є спільним для обох тетраедрів. Заміна Si^{4+} на Al^{3+} в тетраедрах обумовлює від'ємний заряд каркасу, який компенсується зарядами одновалентних чи двовалентних катіонів, які розміщені разом з молекулами води в каналах структури. Вони легко заміщуються, причому швидкість заміщення обернено пропорційна, а здатність до іонного обміну прямо пропорційна до радіусу обмінного іону. Але іон H^+ має перевагу над іншими катіонами [2]. В реакції іонного обміну цеоліти вступають за звичайних умов [1]. Вказується про можливість повного декатіонування та деалюмування морденіту (різновид цеоліту) при дії кислот. Кислотна обробка відносно мало впливає на адсорбцію води і досить сильно збільшує її для інших молекул. [1]. Згідно літературних джерел цеоліти мають здатність обмінювати воду на спирт, аміак та інші сполуки [3]. На даний час добре вивчено лише топологію каркасу цеолітів. Проте дотепер чітко не встановлено механізму адсорбції [3].

Мета роботи полягає у дослідженні адсорбційної ємності клиноптилоліту Сокирницького родовища по фосфатах та з'ясуванні механізму адсорбції фосфатів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Опубліковано дані про сорбцію фосфатів із модельних розчинів моно- дво- та трьохкомпонентних систем та стічних вод м'ясопереробних підприємств в області низьких концентрацій. Досліджено сорбційні властивості природного цеоліту Сокирницького родовища щодо забруднюючих компонентів стічних вод м'ясокомбінатів, а саме амонійного азоту, фосфату та білка. Встановлено рівноважні значення адсорбційної ємності та побудовано відповідні ізотерми сорбції при температурі 20 °С. Показано, що адсорбційна здатність клиноптилоліту щодо однокомпонентних систем є вищою і зменшується при процесі адсорбції одночасно двох, трьох компонентів з розчину. Разом з тим,

сумарна адсорбційна здатність для двох- і трьохкомпонентних систем зростає. Запропоновано рівняння ізотерм адсорбції для одно-, двох- і трьохкомпонентних систем [5].

Експериментальні дослідження адсорбції фосфатів на клиноптилоліті. Дослідження адсорбції фосфатів цеолітом типу клиноптилоліт проводили в статичних умовах на прикладі одно- двох- трьох заміщених калій фосфатів та ортофосфорної кислоти.

Методика визначення. Для визначення адсорбційної ємності цеоліту щодо фосфат-іонів у скляні колби поміщали по 200 см³ розчинів H₃PO₄, KH₂PO₄, K₂HPO₄ та K₃PO₄, приготованих в дистильованій воді, при різних початкових концентраціях (C = 25 – 750 мг/дм³), і додавали однакові наважки цеоліту (~1 г).

Суть методу полягає у гідролізі фосфорнокислих солей до ортофосфорної кислоти, одержанні забарвленої комплексної сполуки цієї кислоти з молібдат-ванадатом амонію та визначенні оптичної густини забарвленого розчину.

Пробу розбавляли у 0 – 50 раз в мірній колбі на 100 мл, додавали 25 мл реактиву А та аналізували на фотоелектроколориметрі КФК-2 відповідно до [6]

Результати експерименту. Проведені дослідження показали, що процес адсорбції суттєво залежить від ступеня заміщення ортофосфатів іонами лужних металів. Аналізуючи рис. 1 можна стверджувати, що фосфати краще адсорбуються у кислому середовищі. Причому в області вихідних концентрацій 2,5-150 мг/л ізотерми сорбції ортофосфорної кислоти та калій дигідрофосфату практично ідентичні, проте зі збільшенням концентрації вихідних розчинів KH₂PO₄ поглинається менше. При вихідній концентрації вище 100 мг/л встановлюється рівновага. В даному діапазоні концентрацій спостерігається практично така ж тенденція при адсорбції розчинів K₂HPO₄ та K₃PO₄. Для концентрацій H₃PO₄ понад 150 мг P₂O₅/дм³ спостерігається різке збільшення адсорбційної ємності цеоліту.

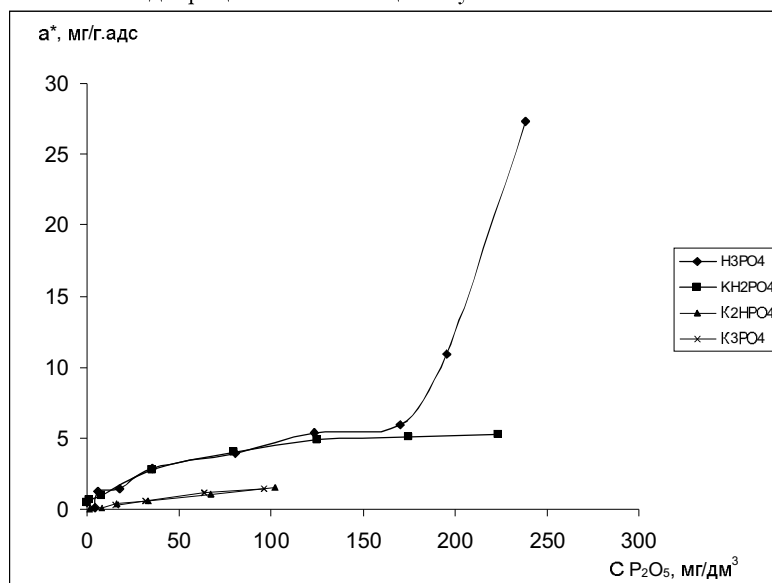


Рис. 1 – Ізотерми сорбції фосфатів на клиноптилоліті Сокирницького родовища

При цьому спостерігалися наступні обсяги вимитих обмінних катіонів підчас адсорбції. Як видно з рис. 2 в розчинах ортофосфорної кислоти спостерігалось суттєве зростання концентрації обмінного Na⁺. Іонів кальцію в розчині не було виявлено.

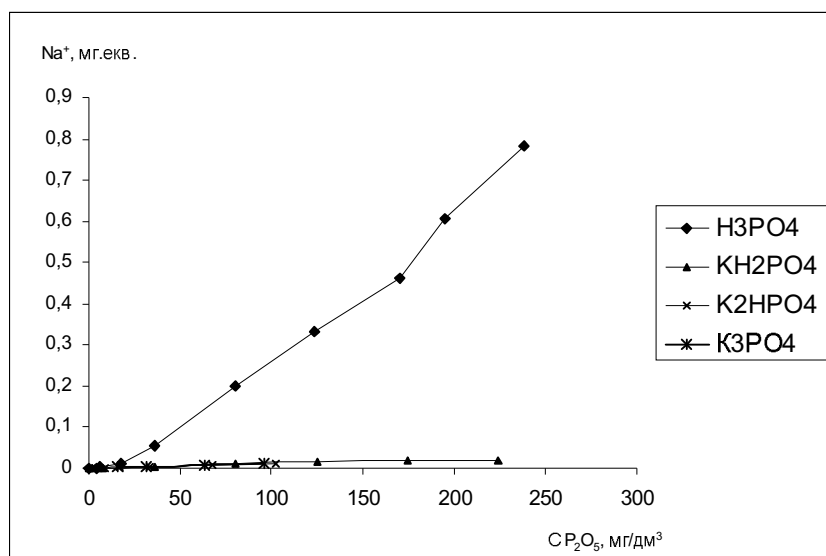
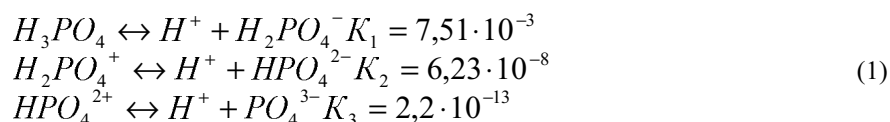


Рис. 2 – Обсяг вимитого натрію з кристалічної структури кліноптилоліту в залежності від концентрації та ступеня заміщення фосфатів

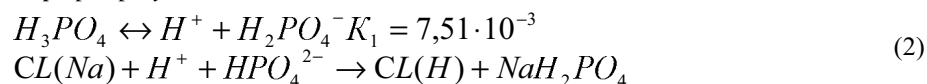
Аналізуючи рис. 1. можна стверджувати, що кількість поглинутого цеолітом P₂O₅ пропорційна константі дисоціації фосфатів.

Причиною такого явища є те, що при розчиненні ортофосфорної кислоти відбувається її дисоціація за схемою:

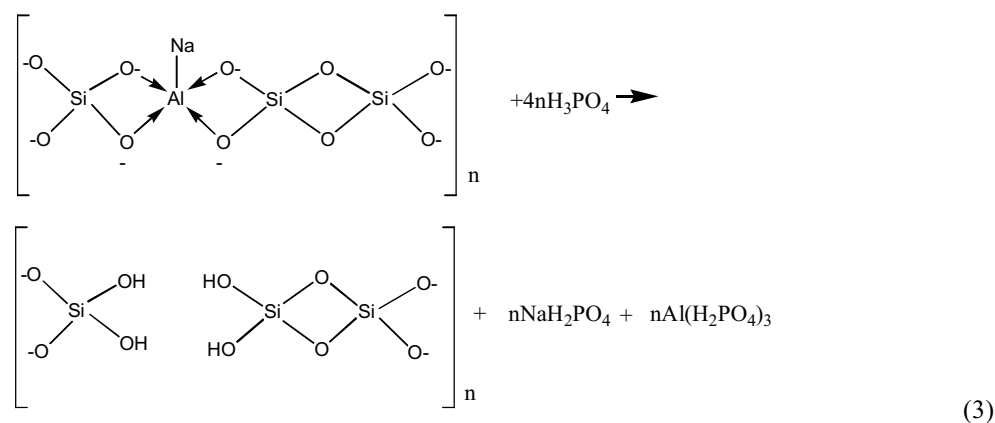


Важливим моментом при дослідженні адсорбції фосфатів на кліноптилоліті є різне значення рН в залежності від ступеня заміщення гідрогену в ортофосфорній кислоті на калій. Значення рН розчину ортофосфорної кислоти коливається в межах 1,57...2,15, калій дигідрофосфату 4.04, калій гідрофосфату 9,75, калійфосфату 12,6. Отже, при дисоціації H₃PO₄ та KH₂PO₄ рН розчинів буде мати кислу реакцію, а рН розчинів K₂HPO₄ та K₃PO₄ - лужну.

Виходячи з вище сказаного в кислому середовищі відбувається dealюмування цеоліту. Причому кількість вимитого алюмінію повинна бути еквівалентною рН. Зі збільшенням кислотності відбуватиметься більш взаємодія в лужному середовищі. Оскільки в розчинах є протони, то в першу чергу відбувається заміщення Na⁺ на H⁺ [5]. Враховуючи, що константи іонізації кислот суттєво відрізняються за значенням, процес протонізації алюмосилікатного каркасу буде проходити переважно по першій та другій стадіях. Отже, на наступному етапі процес адсорбції в кліноптилоліті супроводжується заміною іонів натрію на гідроген. При цьому відбувається її нейтралізація розчину ортофосфорної кислоти з утворенням розчинного натрій дигідрофосфату за схемою:



Атоми силіцію та алюмінію не вступають в іонний обмін за звичайних умов, але при дії сильних кислот відбувається dealюмування цеоліту. Протон взаємодіє з фрагментом кристалічної ґратки цеоліту [Si-O-Al], що є кислотним центром за Бренстедом, за наступною схемою:



Тому при низьких рН відбувається хімічна взаємодія протона з цеолітовим каркасом, що супроводжується вивільненням натрію в розчин, руйнуванням поверхневого шару цеоліту та звільненням нових адсорбційних центрів цеоліту, що розташовані в об'ємі цеоліту. Це продемонстровано на прикладі адсорбції ортофосфорної кислоти (рис. 1.) Імовірно, що при цьому в кристалічній ґратці утворюється AlPO_4 , що має координаційну структуру типу SiO_2 а під дією високих концентрацій кислоти утворенням натрію та алюмінію дигідрофосфатів та гідрофосфатів [3]. Порівняння графіків 1 та 2 дає змогу встановити, що обсяги поглинання фосфатів та виділення натрію не є еквівалентними у випадку адсорбції ортофосфорної кислоти та одно заміненого калій фосфату. Це може свідчити, що при заміщенні іонів Na^+ відбувається про хімічна взаємодія іону кальцію цеоліту з дигідрофосфат іоном розчину з утворенням нерозчинного кальцій фосфату, що залишається в об'ємі цеоліту.

В лужному середовищі у випадку адсорбції двох – та трьох заміненого калій фосфату відбувається заміщення калію на натрій та кальцій. При цьому кальцій взаємодіє з гідрофосфат та фосфат іоном з утворенням кальцій фосфату.

Висновки

За результатами визначення рН розчинів ортофосфорної кислоти після встановлення рівноваги можна свідчити про проходження реакції нейтралізації по першій стадії. Утворення ж натрій гідрофосфату не проходить до встановлення другої точки еквівалентності.

При адсорбції калій дигідрофосфату кліноптилолітом відбувається заміщення атомів натрію в кристалічній ґратці на калій та частково на водень по другій стадії іонізації. За значенням рН можна свідчити про наявність в розчині переважно натрій дигідрофосфату. За рис. 1. можна стверджувати про проходження процесу поглинання фосфат-іону в залежності від заряду за рахунок його локалізації на однозарядній матриці в місці розташування атома алюмінію. Зважаючи на від'ємний заряд цеолітового каркасу можна стверджувати про іонний обмін натрію на калій через хімічну взаємодію.

Література

1. Цицишвили Г.В, Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты.-М.: Химия.-1985. – 224 с.
2. Г. Парфит, К. Рочестер Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М.: Мир.-1985. – 486 с.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия.-М.:Высш.шк.; Изд. Центр Академия,-2001. – 743с., с ил.
4. Чукин Г.Д., Смирнов Б.В. Природа протонной активности кристаллических и аморфных алюмосиликатов. ДАН СССР, **226**, 6 (1976) 1370-1373.
5. О.В. Мацуська, Р.П. Параняк, Я.М. Гумницький Адсорбція компонентів стічних вод природними сорбентами. // Хімія і технологія води, 2010, т. 32, – С. 400-407
6. ГОСТ 22567.7-87 Метод определения массовой доли фосфорнокислых солей.