

АДСОРБЦИЯ ФОСФАТ-ИОНОВ из ВОДНЫХ РАСТВОРОВ на КРАСНОМ ШЛАМЕ

Изучена равновесная адсорбция фосфат-анионов на образцах красного шлама (отходах глиноземного производства), обработанных различными модификаторами (NaHSO_4 , $\text{NaCl} + \text{HCl}$, H_2SO_4). Наилучший результат получен для шлама, модифицированного смесью хлорида натрия и соляной кислоты.

Введение

Проблема повышенного содержания «неорганического фосфора» в воде обострилась в последние десятилетия в связи с активным использованием синтетических моющих средства, а также применением в сельском хозяйстве больших количеств фосфатсодержащих удобрений [1]. Высокое содержание фосфатов в сточных водах приводит к эвтрофикации водоемов — изменению их физических, химических и биологических характеристик при долговременном избыточном поступлении питательных веществ. Подобное неумышленное «удобрение» вызывает усиленный рост простейших микроорганизмов, особенно сине-зеленых водорослей, несъедобных для большинства видов рыб, и, как следствие, приводит к снижению биоразнообразия, старению водоемов и их заболачиванию. В связи с вышеуказанным представляется весьма актуальной разработка эффективных сорбентов для бытовых и сельскохозяйственных сточных вод, содержащих фосфат-ионы.

Ранее нами была изучена сорбция на красном шламе — отходах глиноземного производства Бокситогорского комбината — ионов меди из водных растворов [2], показана

С.Н. Орлов*, инженер-исследователь, ФГП Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова
К.А. Бурков, доктор химических наук, профессор химического факультета, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет
М.Ю. Скрипкин, кандидат химических наук, доцент химического факультета, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

высокая эффективность данного сорбента. В то же время, из литературы известно, что красный шлак может сорбировать из воды не только катионы металлов [3-7], но и анионы неорганических кислот [8-10]. В связи с этим представлялось целесообразным изучить возможность использования данного сорбента для очистки воды от фосфат-ионов.

Материалы и методы исследования

Изучались свойства красного шлама, полученного на Бокситогорском глиноземном комбинате. Его элементный состав составляет (в пересчете на оксиды, %): SiO_2 — 14,0; Al_2O_3 — 13,4; Fe_2O_3 — 20,4; TiO_2 — 2,9; CaO — 27,2; Na_2O — 6,6. Основные фазы, входящие в состав красного шлама, — оксиды железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и в меньшей степени Fe_3O_4), перовскит (CaTiO_3), силикаты кальция ($\epsilon\text{-CaSiO}_3$, $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), алюмосиликаты (NaAlSiO_4 и др.).

Модификация

Модификация является необходимым этапом подготовки красного шлама к использованию в качестве сорбента. При добавлении необработанного красного шлама к воде значение pH суспензии составляет 13 вследствие перехода в раствор водорастворимых щелочных примесей, что вызывает необходимость предварительного подкисления отходов глиноземного производства. Из литературы также известно, что модификация может приводить к улучшению сорбционных свойств красного шлама [3, 11, 12].

В ходе работы проводилась модификация красного шлама тремя различными способами — гидросульфатом натрия (а), смесью хлорида натрия и соляной кислоты (б), серной кислотой (в). Для этого к 25 г сухого порошка красного шлама добавляли:

♦ - 5 г безводной соли NaHSO_4 и 150 мл дистиллированной воды, значение pH суспензии составило 4,4 (а);

*Адрес для корреспонденции: Orlov.S.N.1989@yandex.ru

♦ - 5 г безводной соли NaCl, 150 мл дистиллированной воды и концентрированную соляную кислоту до нейтрального значения pH суспензии (6);

♦ - 40 мл 2 М раствора H₂SO₄ (массовое отношение серной кислоты к красному шламу 1:3) и 110 мл дистиллированной воды, значение pH суспензии оставило 2,1 (в).

Модификация проводилась в течение 5 ч при постоянном перемешивании и температуре 35-45 °С. Затем раствор был отфильтрован, модифицированный красный шлам промывает дистиллированной водой и высушен при температуре 70 °С.

Методика определения величины сорбции и проведения кинетических исследований

Сорбцию изучали при температуре 25 °С. Навеску красного шлама массой 0,5 г помещали в коническую колбу, добавляли заданное количество Na₂HPO₄, общий объем суспензии доводили дистиллированной водой до 50 мл. Для установления заданного значения pH раствора (оно во всех экспериментах составляло 5,0) добавляли 0,5 М азотную кислоту. Для установления равновесия в системе полученная суспензия перемешивалась в течение 24 ч. Концентрация фосфора в растворе определялась спектрофотометрически по молибденованадиевому способу [13]. Ванатамомолибдатный реактив готовили растворением навески тетрагидрата гептамолибдата аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O в горячей (50 °С) воде с добавлением концентрированной HNO₃. Отдельно растворяли навеску метаванадата аммония (NaVO₃) в горячей (50–60 °С) воде и приливали азотную кислоту (1:1). После охлаждения растворы сливали, добавляли концентрированную HNO₃ и объем раствора доводили до метки. Стандартные (калибровочные) растворы дигидрофосфата калия готовились из точных навесок выдержанной в течение 24 ч при 200 °С соли.

Значение сорбции рассчитывалось по формуле

$$q_e = (C_0 - C_k) \cdot V / m, (1)$$

где C₀ — начальная концентрация ионов PO₄³⁻, C_k — концентрация ионов PO₄³⁻ после установления равновесия, V — суммарный объем раствора, m — масса сорбента.

Изучение кинетики сорбции

Навеску модифицированного красного шлама массой 0,5 г помещали в коническую колбу, затем добавляли 510 мг гидрофосфа-

та натрия, общий объем раствора доводили дистиллированной водой до 50 мл. Раствор со значением pH 5.0 получали добавлением 0,5 М азотной кислоты. Исследование кинетики сорбции проводилось при постоянной температуре 25 °С. Концентрация фосфат-анионов в растворе определялась каждый час в течение 10 ч.

Результаты и их обсуждение

Величина сорбции на красном шламе

В работе была определена сорбционная способность по отношению к фосфат-ионам красного шлама, модифицированного тремя различными способами (гидросульфатом натрия, смесью хлорида натрия и соляной кислоты, серной кислотой), а также немодифицированного красного шлама. Определение проводилось при pH 5,0, поскольку именно при этом значении водородного показателя среды наблюдается минимальный переход компонентов красного шлама в водную фазу [4] и, следовательно, при этом значении pH минимальна и вероятность осаждения нерастворимых фосфатов алюминия, железа и кальция, что могло бы существенно исказить результаты сорбционного эксперимента.

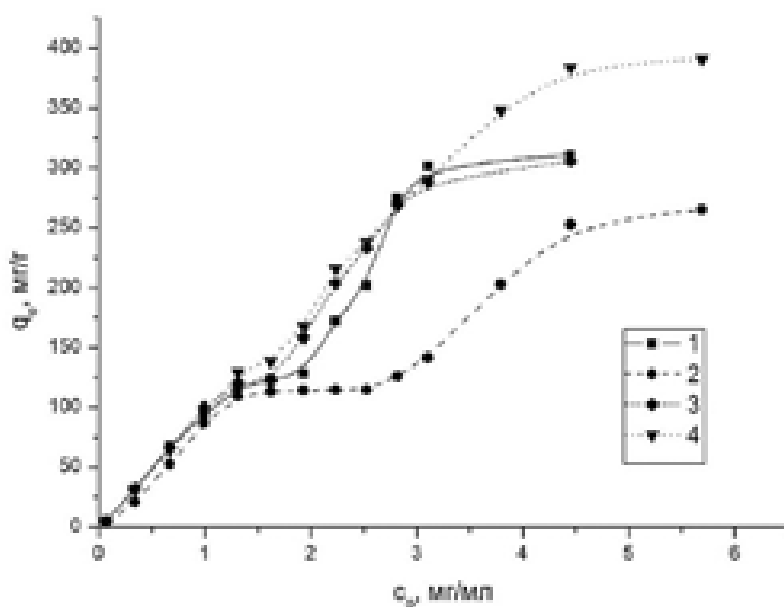


Рис. 1. Изотерма сорбции q_e (мг·г⁻¹) фосфат-анионов на красном шламе при 25 °С: на немодифицированном красном шламе (1); на шламе, модифицированном H₂SO₄ (2); NaHSO₄ (3); NaCl + HCl (4); c₀ — начальная концентрация фосфат-анионов (мг·мл⁻¹).

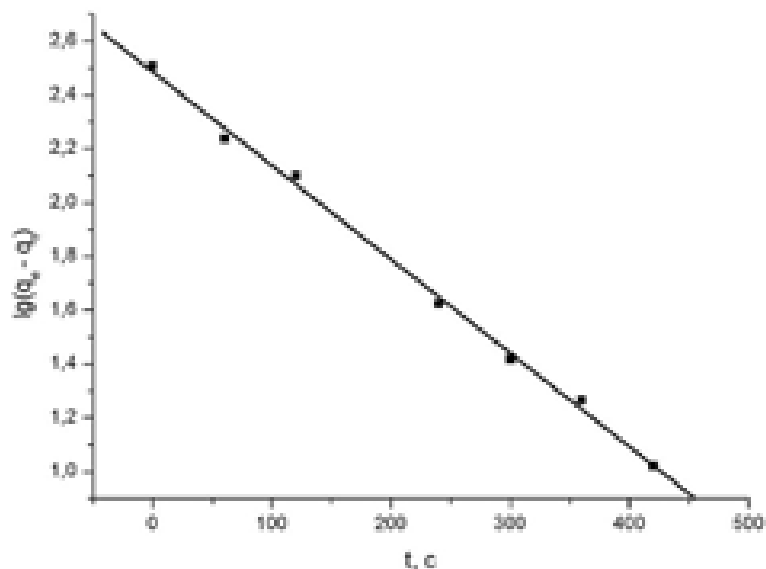


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции фосфат-анионов на красном шламе, t — время (мин). Точки — эксперимент, линия — расчет по уравнению псевдопервого порядка.

Как видно из приведенных данных (рис.1), при низких концентрациях фосфат-ионов (до 1,5 мг/мл) ход всех четырех изотерм сорбции практически идентичен, что аналогично результатам исследования сорбции ионов меди (II) на красном шламе [2]. Эффективность извлечения колеблется от 85 % (для шлама, модифицированного серной кислотой) до 98 % (для красного шлама, модифицированного смесью хлорида натрия и соляной кислоты). При увеличении концентрации фосфат-ионов различие в сорбционной способности образцов, напротив, становится весьма существенным. Наименьшее значение предельной сорбции наблюдается для красного шлама, модифицированного серной кислотой (265 мг/г). Следует отметить, что величина сорбционной эффективности при концентрациях фосфат-ионов более 2 мг/мл для данного образца составляет лишь около 50 %. Для немодифицированного шлама (в присутствии азотной кислоты, вводимой для установления значения pH, равного 5,0), а также для шлама, модифицированного гидросульфатом натрия, наблюдаются близкие значения предельной сорбции (311 и 305 мг/г, соответственно). Максимальное значение наблюдается для красного шлама, модифицированного смесью хлорида натрия и соляной кислоты — 390 мг/г.

Кинетика сорбции

Для определения времени установления равновесия в системе водный рас-

твор Na_2HPO_4 — красный шлам был проведен эксперимент по изучению кинетики сорбции на немодифицированном красном шламе. Эксперимент проводился в течение 10 ч. За первый час в твердую фазу перешло около половины (47 %) всех сорбированных в эксперименте фосфат-ионов. За 2 ч сорбция составила 2/3 предельной емкости красного шлама, а после 7 ч сорбции количество фосфат-ионов в растворе практически не менялось. Такая достаточно высокая скорость сорбции позволяет рассматривать возможность промышленного использования сорбентов на основе красного шлама.

Для описания кинетики сорбции было использовано кинетическое уравнение псевдопервого порядка [14, 15]:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_{ad} \cdot t / 2,303, (2)$$

где q_t — количество вещества ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$), адсорбированного за время t , k_{ad} — кажущаяся константа скорости адсорбции псевдопервого порядка (мин^{-1}), для определения которой была использована линейная зависимость $\lg(q_e - q_t) = f(t)$.

Из приведенного графика (рис. 2) видно, что кинетика сорбции фосфат-ионов удовлетворительно описывается данным уравнением — зависимость $\lg(q_e - q_t)$ от t является линейной, коэффициент корреляции равен $R^2 = 0,998$. Значение константы скорости адсорбции составляет $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Заключение

В отличие от сорбции ионов меди природа использованных веществ-модификаторов оказывает существенное влияние на сорбционную способность шлама по отношению к фосфат-анионам. Наибольшая сорбционная эффективность установлена для образца, модифицированного смесью хлорида натрия и соляной кислоты. Равновесие в системе красный шлам — водный раствор Na_2HPO_4 устанавливается через 7 ч после начала сорбции, при этом две трети всех сорбируемых анионов переходят в твердую фазу в течение первых двух часов. Предельная сорбция фосфат-ионов на модифицированном красном шламе достигает 390 мг/г, что позволяет предложить его в качестве эффективного сорбента для очистки промышленных стоков.

Литература

1. Вернигорова В.Н. Химия загрязняющих веществ и экология / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, Ю.А. Соколова, И.Н. Максимова. М.: Палеотип, 2005. 238 с.
2. Орлов С.Н. Адсорбция ионов меди (II) из водных растворов на отходах глиноземного производства / С.Н. Орлов, К.А. Бурков, М.Ю. Скрипкин // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 12. С. 1946–1949.
3. Smiljanić S. Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni²⁺ ions / S. Smiljanić, I. Smičiklas, A. Perić-Grujić, B. Lončar, M. Mitrić // Chem. Eng. Journal. 2010. V. 162. Iss. 1. P. 75–83.
4. Santona L. Evaluation of the interaction mechanism between red muds and heavy metals / L. Santona, P. Castaldi, P. Melis // J. Hazard. Mater. 2006. V. 136. Iss. 2. P. 324–329.
5. Gupta V.K. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminium industry waste / V.K. Gupta, M. Gupta, S. Sharma // Water Res. 2001. V. 35. Iss. 5. P. 1125–1134.
6. Gupta V.K. Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: an aluminum industry waste / V.K. Gupta, I. Ali, V.K. Saini // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. Iss. 14. P. 4012–4018.
7. Nadaroglu H. Removal of copper from aqueous solution using red mud / H. Nadaroglu, E. Kalkan, N. Demir // Desalination. 2010. V. 251. Iss. 1–3. P. 90–95.
8. Altundogan H.S. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud / H.S. Altundogan, S. Altundogan, F. Tümen, M. Bildik // Waste Manag. 2002. V. 22. Iss. 3. P. 357–363.
9. Cengeloglu Y. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud / Y. Cengeloglu, A. Tor, M. Ersoz, G. Arslan // Sep. Purif. Technol. 2006. V. 51. Iss. 3. P. 374–378.
10. Shiao S.J. Phosphate removal from aqueous solution from activated red mud / S.J. Shiao, K. Akashi // J. Water Pollut. Control Fed. 1977. V. 49. No. 2. P. 280–285.
11. Li Y. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash / Y. Li, C. Liu, Z. Luan, X. Peng, C. Zhu, Z. Chen, Z. Zhang // J. Hazard. Mater. 2006. V. 137. Iss. 1. P. 374–383.
12. Lopez E. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. / E. Lopez, B. Soto, M. Arias, A. Nunez, D. Rubinos, M.T. Barral // Water Res. 1998. V. 32. Iss. 4. P. 1314–1322.
13. Лукутцов А.А. Извлечение меди (II), железа (II и III) и фосфат-ионов из пенокерамических материалов контактирующими средами / А.А. Лукутцов, Ю.А. Александров, А.А. Степанов, А.В. Мальшев, И.И. Диденкулова, Е.И. Цыганова // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 3–4. С. 46.
14. Annadurai G. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions / G. Annadurai, R. – S. Juang, D. – J. Lee. // J. Hazard. Mater. 2002. V. 92. Iss. 3. P. 263–274.
15. Wu F. – C. Adsorption of dyes and phenols from water on the activated carbons prepared from corncob wastes / F. – C. Wu, R. – L. Tseng, R. – S. Juang // Environ. Technol.. 2001. V. 22. Iss. 2. P. 205.

S.N. Orlov, K.A. Burkov, M.Yu. Skripkin

ADSORPTION OF PHOSPHATE IONS FROM WATER SOLUTIONS ON A RED MUD

Equilibrium adsorption of phosphate anions on red mud samples (waste of aluminous production) treated with different modifiers (NaHSO₄, NaCl + HCl, H₂SO₄) was studied. The best result was obtained for the red mud modified with a mixture of sodium chloride and chlorohydric acid.

Key words: raised red mud, sorption, chemical modification, kinetics of sorption