

АДСОРБЦИЯ ФОСФАТ-ИОНОВ НА КРАСНОМ ШЛАМЕ**С.М. Крамер, М.В. Терехова, И.В. Артамонова**

Светлана Михайловна Крамер*, Мария Валерьевна Терехова, Инна Викторовна Артамонова
 НОЦ «ХимБиотех», Московский политехнический университет, ул. Б. Семеновская, 38, Москва,
 Российская Федерация, 107023
 E-mail: rusakova14@gmail.com*, terehova.m-v@yandex.ru, inna741@mail.ru

В работе исследована возможность красного шлама (отход производства алюминия по методу Байера) адсорбировать фосфат-ионы из водных растворов при различной концентрации ионов и в диапазоне pH от 3 до 10. Аргументирована актуальность использования красного шлама для получения на его основе сорбентов. Проведена идентификация исследуемого объекта методом рентгенофазового анализа, установлен качественный и количественный состав красного шлама. Описана методика активации красного шлама соляной кислотой, а также методика исследования адсорбции фосфат-ионов на поверхности красного шлама. Проведены экспериментальные исследования адсорбции фосфат-ионов на поверхности активированного соляной кислотой красного шлама в зависимости от pH и концентрации исходного раствора. Представлена зависимость адсорбции фосфат-ионов на активированном соляной кислотой красном шламе от pH среды и от начальной концентрации фосфат-ионов в растворе. В работе приводятся данные зависимости относительной доли распределения различных ионов фосфорной кислоты от pH. Выявлена форма фосфат иона, обладающая наибольшей адсорбционной активностью на активированном соляной кислотой красном шламе в условиях эксперимента. Экспериментальные данные зависимости адсорбции фосфат-ионов от начальной концентрации их в растворе описаны с помощью изотермы Фрумкина. Рассчитаны следующие параметры адсорбции: константа адсорбционного равновесия (β), значение предельной адсорбции (A_{∞}), параметр межмолекулярного взаимодействия адсорбированных частиц (α). Установлены оптимальные значения pH для адсорбции фосфат-ионов на активированном соляной кислотой красном шламе.

Ключевые слова: красный шлам, фосфат-ионы, активация, адсорбция, изотерма Фрумкина

UDC: 661.183

ADSORPTION OF PHOSPHATE IONS ON RED SLUDGE**S.M. Kramer, M.V. Terekhova, I.V. Artamonova**

Svetlana M. Kramer *, Mariya V. Terekhova, Inna V. Artamonova
 Department of Chemistry and Biotechnology, Moscow Polytechnic University, Bolshaya Semenovskaya st., 38,
 Moscow, 107023, Russia
 E-mail: rusakova14@gmail.com *, terehova.m-v@yandex.ru, inna741@mail.ru

In work the possibility of red sludge (waste of aluminum production by Bayer's method) to adsorb phosphate ions from water solutions at various concentration of ions and in the pH range from 3 to 10 is studied. Relevance of use of red sludge for receiving on its basis of sorbents is reasoned. For identification of the studied object the qualitative and quantitative composition of red sludge was established by the method of the X-ray phase analysis. The technique of red sludge activation by hydrochloric acid, and also an adsorption technique of phosphate ions on the red

sludge surface is described. Experimental studies of adsorption of phosphate ions on the surface of the red sludge activated by hydrochloric acid depending on pH and concentration of initial solution were conducted. The dependence of adsorption phosphate ions on the red sludge activated by HCl on pH and on the initial concentration of phosphate ions in solution is presented. These dependences of a relative fraction of distribution of various ions of phosphoric acid on pH are given in work. The form of ion phosphate having the greatest adsorptive activity on the red sludge activated by hydrochloric acid in experimental conditions is revealed. Experimental data on dependence of adsorption of phosphate ions on their initial concentration in solution are described by Frumkin's isotherm. The constant of the adsorptive balance, limit adsorption, the parameter of intermolecular interaction of the adsorbed particles are calculated. Optimum conditions for adsorption of phosphate ions on red sludge are established.

Key words: red sludge, phosphate ions, activation, adsorption, Frumkin's isotherm

Для цитирования:

Крамер С.М., Терехова М.В., Артамонова И.В. Адсорбция фосфат-ионов на красном шламе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 80–83.

For citation:

Kramer S.M., Terekhova M.V., Artamonova I.V. Adsorption of phosphate ions on red sludge. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 80–83.

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты относятся к одним из распространенных загрязняющих веществ водных объектов, содержатся в сточных водах промышленных предприятий, специализирующихся на производстве удобрений, фосфорной кислоты и ее солей, поверхностно-активных веществ, присутствуют в бытовых сточных водах.

Красный шлам – отход алюминиевого производства по методу Байера – мелкодисперсное вещество, состоящее преимущественно из оксидов железа и алюминия, обладающее высокой сорбционной способностью.

Из-за отсутствия эффективных технологий переработки основная масса красных шламов не используется и складывается в специальных шламохранилищах, вопрос его переработки на сегодняшний день остается актуальным.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Красный шлам, используемый в данном исследовании, является промышленным отходом Уральского Алюминиевого завода.

Таблица 1

Химический состав красного шлама
Table 1. Chemical composition of red sludge

Компонент шлама	Содержание, %	Компонент шлама	Содержание, %
SiO ₂	13,1	Al ₂ O ₃	16,0
Fe ₂ O ₃	36,8	CaO	10,4
H ₂ O	9,2	TiO ₂	4,5
Na ₂ O	7,8	Прочие	2,2

Для активации красный шлам промывали 0,1 моль/л раствором соляной кислоты (HCl) при непрерывном перемешивании в течении 1 ч при комнатной температуре, отстаивали полученную суспензию, фильтровали, высушивали при температуре 100-110 °С и измельчали.

Адсорбцию фосфат-ионов проводили при начальной концентрации фосфата в растворе от 0,0015 до 0,005 моль/л при постоянной концентрации фонового электролита KCl 0,1 моль/л. Масса адсорбента во всех случаях была равной 1 г, время контакта его с раствором фосфата составляло 1 ч при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке с частотой вращения 350 об/мин.

Для определения фосфатов применяли фотометрический метод, переводя фосфорную кислоту в гетерокомплексную фосфорно-молибденовую, окрашенную в желтый цвет, и восстанавливая эту гетерокислоту до синего соединения хлоридом олова. Результаты получали, пользуясь градуировочным графиком, предварительно построенным по стандартным растворам фосфатов [1].

Величину адсорбции определяли по разности начальной и конечной концентрации ионов, отнесенной к единице массы адсорбента по формуле:

$$A = \frac{C_{\text{нач.}} - C_{\text{кон.}}}{m},$$

где A – адсорбция, моль/г·л, C_{нач.} – концентрация фосфат-ионов в исходном растворе, моль/л, C_{кон.} – концентрация фосфат-ионов в растворе после адсорбции, моль/л, m – масса адсорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Экспериментально исследована зависимость величины адсорбции фосфат-ионов на активированном красном шламе от pH при разных начальных концентрациях раствора. Адсорбционная способность красного шлама тесно связана с величиной pH [2-3]. Полученные результаты представлены на рис. 1.

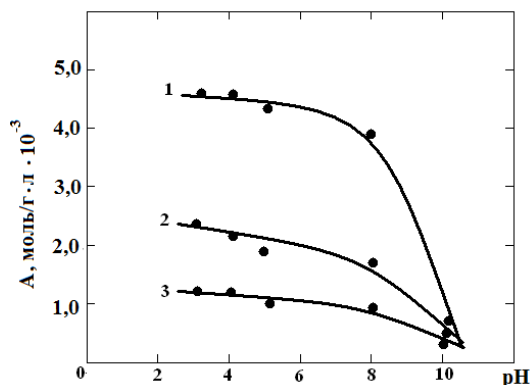


Рис. 1. Зависимость адсорбции фосфат-ионов на активированном красном шламе от pH при разных начальных концентрациях раствора: 1 – 0,005; 2 – 0,0025; 3 – 0,0015 моль/л
Fig. 1. The dependence of adsorption of phosphate ions on the activated red slag on pH at different initial concentrations of solution: 1 – 0.005; 2 – 0.0025; 3 – 0.0015 mol/l

Сорбция фосфат-ионов наиболее эффективна в кислой среде и уменьшается с увеличением pH. Снижение адсорбции фосфат-ионов с ростом pH объясняется уменьшением количества положительно заряженных кислотных центров на поверхности красного шлама и распределением различных форм фосфат-ионов в зависимости от pH (рис. 2) [4].

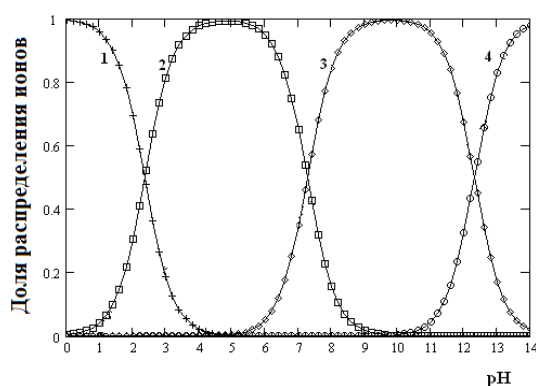
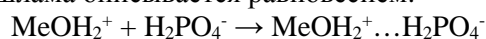


Рис. 2. Зависимость относительной доли распределения различных ионов фосфорной кислоты от pH: 1 – H₃PO₄; 2 – H₂PO₄²⁻; 3 – HPO₄²⁻; 4 – PO₄³⁻
Fig. 2. The dependence of relative fraction of distribution of phosphoric acid ions on pH: 1 – H₃PO₄; 2 – H₂PO₄²⁻; 3 – HPO₄²⁻; 4 – PO₄³⁻

Наиболее адсорбционно-активной формой является H₂PO₄⁻, которая имеет максимальное зна-

чение адсорбции в диапазоне pH 3-6. Процесс адсорбции отрицательно заряженных фосфат-ионов на положительно заряженной поверхности красного шлама описывается равновесием:



При значении pH больше 10 удаление анионов из раствора происходит незначительно.

Экспериментально исследована зависимость величины адсорбции от конечной концентрации фосфат-ионов в растворе при различных значениях pH (рис. 3).

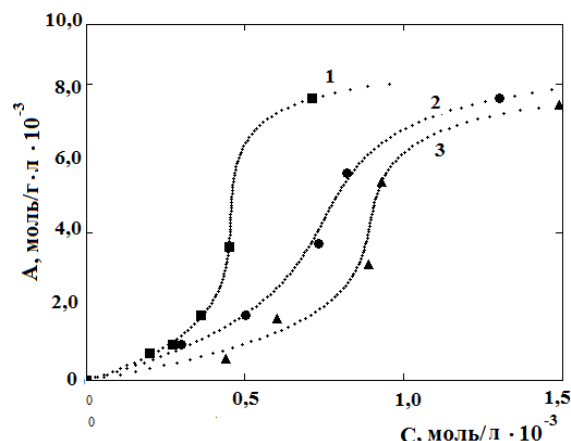


Рис. 3. Зависимость адсорбции фосфат-ионов на активированном красном шламе от конечной концентрации фосфатов в растворе при различных pH: 1 – 4; 2 – 5; 3 – 8
Fig. 3. The dependence of adsorption of phosphate ions on the activated red slag on the final concentration of phosphate ions in solution at various pH: 1 – 4; 2 – 5; 3 – 8

Точки – экспериментальные данные, линии – графическое изображение изотермы Фрумкина.

Полученные адсорбционные кривые имеют S-образный вид и наиболее близко описываются с помощью изотермы Фрумкина:

$$\beta c = (\theta/(1-\theta)) \cdot \exp(-2\alpha\theta),$$

где: β – константа адсорбционного равновесия, θ – степень заполнения поверхности адсорбентом; c – объемная концентрация адсорбирующегося вещества; α – параметр межмолекулярного взаимодействия адсорбированных частиц.

Таблица 2

Адсорбционные параметры изотермы Фрумкина
Table 2. The adsorptive parameters of the Frumkin isotherm

pH	α	A_∞	β
4	1,9	0,011	312,984
5	1,7	0,011	257,719
6	1,9	0,011	168,822

Применимость изотермы Фрумкина проверялась методом решения нелинейных уравнений в программе Mathcad и доказывалась совпадением

экспериментальных точек и расчетных значений изотермы.

В результате получены значения предельной адсорбции (A_{∞}), параметра межмолекулярного взаимодействия адсорбированных частиц (α), константы адсорбционного равновесия (β) (табл. 2).

Так как значения α находятся в диапазоне от 1,7 до 1,9, то можно сделать вывод, что фосфат-ионы, находящиеся в растворе, взаимодействуют с поверхностью адсорбента.

ВЫВОДЫ

Экспериментальные данные адсорбции фосфат-ионов на красном шламе описаны изотермой

Фрумкина, в результате получены значения предельной адсорбции (A_{∞}), параметра межмолекулярного взаимодействия адсорбированных частиц (α), константы адсорбционного равновесия (β).

С увеличением рН адсорбция фосфат-ионов снижается, так как уменьшается количество положительно заряженных адсорбционных центров на поверхности красного шлама.

Предварительно активированный соляной кислотой красный шлам можно использовать для производства на его основе адсорбентов для очистки водных объектов от анионов, в том числе от фосфат-ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Марченко З.** Фотометрическое определение элементов. М.: Мир. 1971. 501 с.
2. **Артамонова И.В., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А., Гололобова Е.А., Курмышева А.Ю., Терехова М.В.** Взаимодействие оксидов, оксигидроксидов и гидроксидов алюминия с растворами электролитов. М.: Ун-т машиностроения. 2012. 140 с.
3. **Terekhova M. V., Gorichev I. G., Layner Yu.A., Artamonova I. V., Ruskova S.M.** Adsorption of dichromate ions on the red mud surface. *Russ. metallurgy (METALLY)*. 2014. N 7. P. 512-515.
4. **Русакова С.М., Горичев И.Г., Клюев А.Л., Лайнер Ю.А., Артамонова И.В.** Влияние фосфат-ионов на анодное растворение титана. *Химическая технология*. 2011. Т. 12. № 3. С. 1079-1085

REFERENCES

1. **Marchenko Z.** Photometric determination of elements. M.: Mir. 1971. 501 p. (in Russian).
2. **Artamonova I.V., Gorichev I.G., Laiyner Yu.A., Gololobova E.A., Kurmysheva A.Yu., Terekhova M.V.** Reaction of oxides, oxyhydroxides and hydroxides of aluminum with solutions of electrolytes. M.: University of mechanical engineering. 2012. 140 p. (in Russian).
3. **Terekhova M.V., Gorichev I.G., Layner Yu.A., Artamonova I.V., Ruskova S.M.** Adsorption of dichromate ions on the red mud surface. *Russian metallurgy (METALLY)*. 2014. N 7. P. 512-515.
4. **Rusakova S.M., Gorichev I. G., Kluev A.L., Laiyner Yu.A., Artamonova I. V.** Influence phosphate ions on anode dissolution of the titanium. *Khim.Tekhnol.* 2011. V. 12. N 3. P. 1079-1085 (in Russian).

*Поступила в редакцию 22.06.2017
Принята к опубликованию 14.07.2017*

*Received 22.06.2017
Accepted 14.07.2017*