

ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ САПОНИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ФТОРИД-ИОНАМ

Ю.А. Дмитренко, А.В. Мамченко, Н.И. Шпилевая

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Поступила 30.01.2012 г.

Исследована равновесная сорбция фторид-ионов сапонитом при рН равновесного раствора, характерном для природных вод. Предложена теоретическая модель равновесной сорбции фторид-ионов селективными по отношению к ним обменными группами сапонита. Найдены полная обменная емкость последних и константа равновесия.

Ключевые слова: константа равновесия, сапонит, фторид-ионы.

Введение. В результате хозяйственной деятельности человека ухудшается качество не только поверхностных, но и подземных вод. Одним из показателей качества питьевой воды является содержание в ней фторид-ионов [1]. Результаты многочисленных исследований медиков, биологов, ветеринаров свидетельствуют как об отрицательном, так и положительном влиянии фторид-ионов на организмы человека и животных [2 – 5]. Попадая в организм, фторид-ионы взаимодействуют с соединениями железа, марганца, никеля и другими химическими элементами с образованием комплексов, которые депрессируют работу ферментов и нарушают обмен веществ [2, 3, 5, 6]. Такие необратимые заболевания, как зубной и скелетный флюорозы, являются следствием замещения фторид-ионами гидроксильных групп в гидроксилapatите – основной составляющей зубной эмали и костной ткани. При длительном поступлении в организм человека соединения фтора оказывают токсическое воздействие на сердечно-сосудистую и центральную нервную системы, а также на работу печени, почек, щитовидной железы. В то же время при использовании питьевой воды с низким содержанием фторид-ионов наблюдается заболевание кариесом [6].

Для Украины на основе медицинских исследований установлены пределы оптимального содержания фторид-ионов в питьевой воде, которые составляют 0,7 – 1,5 мг/дм³ [7]. Так как концентрация фторид-ионов в подземных источниках питьевого водоснабжения Украины составляет в среднем 2,5 – 5 мг/дм³, достигая в Полтавской области [7] и более высоких значений (до 12 мг/дм³), проблема обесфторивания природных вод остается актуальной.

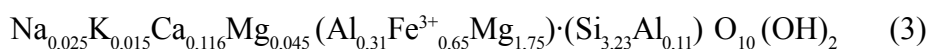
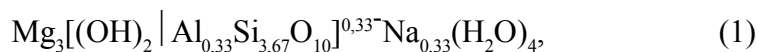
© Ю.А. ДМИТРЕНКО, А.В. МАМЧЕНКО, Н.И. ШПИЛЕВАЯ, 2012

Классическим вариантом кондиционирования вод в отношении фторид-ионов является процесс фильтрования через слой зернистой загрузки, состоящей из активного оксида алюминия, имеющего удельную поверхность $250 \pm 50 \text{ м}^2/\text{г}$ [8 – 12]. Однако такой материал дорогостоящий, что сдерживает строительство новых водоподготовительных станций, а также и эффективную эксплуатацию существующих.

Цель данной работы – изучение возможности использования природного сорбента, который является дешевым материалом для очистки воды от фторид-ионов. В качестве сорбирующего материала предпринята попытка использования природного сорбента – сапонита Варваровского месторождения (Хмельницкая область, Украина).

Известно, что сапонит не токсичен и обладает высокими адсорбционными и ионообменными свойствами [13, 14]. Это позволяет применять его в производстве комплексных минеральных добавок к кормам крупного рогатого скота, свиней, птицы; для увеличения урожайности кукурузы, пшеницы, сахарной свеклы; детоксикации техногенно и радиационно загрязненных вод и грунтов; очистки молока, молочных и других пищевых продуктов от солей тяжелых металлов и радионуклидов; получения пористых наполнителей [15, 16].

Из известных химических формул сапонита [17 – 19]



видно, что он обладает не только катионообменными, но и анионообменными свойствами. В нем присутствуют гидроксильные группы, связанные с ионами алюминия. В работах [8 – 12] показано, что высокую селективность к фторид-ионам проявляют сорбенты, содержащие именно такие группы. Это дает возможность предполагать, что сапонит может проявлять высокую селективность по отношению к фторид-ионам.

С целью проверки данного предположения была изучена равновесная сорбция фторид-ионов сапонитом при значении рН равновесного раствора, характерном для природных вод.

Методика эксперимента. При исследовании использовали сапонит Варваровского месторождения. Его химический состав, определенный методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДФА) без использования эталонов с помощью мультиэлементного экспресс-анализатора Expert 3L, следующий (мас. доля, %):

SiO_2 – 45,01; Al_2O_3 – 14,01; FeO – 12,61; MgO – 24,2; TiO_2 – 0,243; CaO – 1,496; K_2O – 0,71; Na_2O – 1,66. Следует отметить, что данный сапонит, в отличие от его аналога (Крупецкое месторождение Хмельницкой области [20]), характеризуется значительным содержанием соединений Fe (II).

Навески воздушно-сухого сапонита массой 3 – 6 г, взвешенные с относительной погрешностью не более 0,05 % в колбах с притертыми пробками, приводили в контакт со смесью двух растворов. Первый раствор содержал фторид натрия и гидрокарбонат натрия, второй – гидрокарбонат натрия. Концентрацию гидрокарбоната натрия в обоих растворах поддерживали постоянной и равной 0,003 моль/дм³ в эквивалентах вещества. Концентрация фторидов в исходных растворах составляла 0,002 – 0,003 моль/дм³. Такие концентрации подбирали для обеспечения условий постановки эксперимента, при которых относительные ошибки определения величины удельной сорбции фторид-ионов сапонитом (E_{F^-}) заведомо не превышают 2 %. Навеску сапонита заливали двумя растворами в разных соотношениях с получением смешанного раствора при разных концентрациях фторидов. Суспензию сапонита в смеси растворов перемешивали в течение 14 сут при 20°C. Предварительные опыты показали, что этого времени вполне достаточно для достижения равновесия в системе. Сапонит отделяли от жидкой фазы фильтрованием через бумажные фильтры и анализировали равновесную жидкую фазу.

Равновесную концентрацию фторид-ионов определяли с помощью лабораторного ионометра И-160М с фторселективным электродом ЭЛИС-131F К 80.7 [21], рН в равновесных растворах – с помощью рН-метра – милливольтметра рН-150МА с электродом ЭСК-10301/7 [22], кислотность – по стандартной методике [23].

Результаты и их обсуждение. Величины удельной сорбции фторид-ионов сапонитом E_{F^-} из растворов рассчитывали по вытекающей из материального баланса в системе формуле

$$E_{\text{F}^-} = \frac{C_0 \cdot V_1 - C_p \cdot (V_1 + V_2)}{m}, \quad (4)$$

где C_0 и C_p – молярная концентрация фторид-ионов в исходном и равновесном растворах, моль/дм³; V_1 – объем раствора смеси фторида натрия с гидрокарбонатом натрия, V_2 – объем раствора гидрокарбоната натрия, дм³; m – навеска сапонита, г.

Исходя из полученных данных строили зависимости E_{F^-} от рН, которые приведены на рис. 1, и E_{F^-} от C_p – на рис. 2.

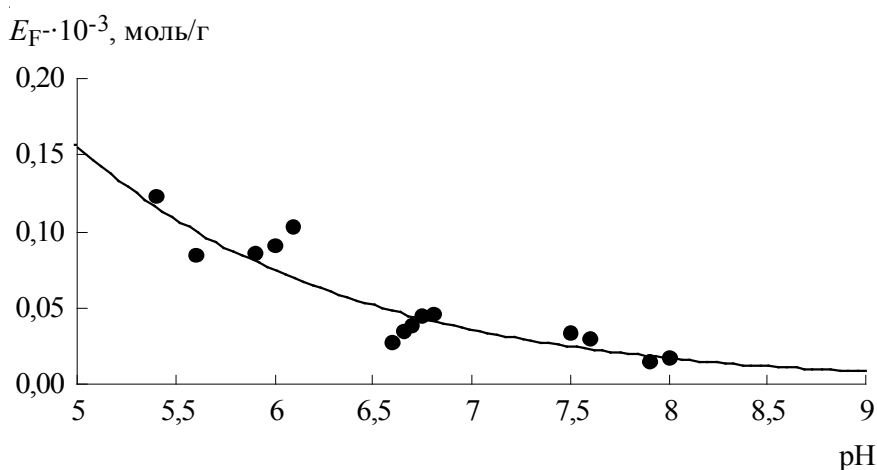


Рис. 1. Зависимость величины удельной сорбции фторид-ионов (E_{F^-}) от pH равновесного раствора.

Из данных рис. 1 видно, что сорбция фторид-ионов протекает эффективнее в кислой среде. Однако наблюдается значительный разброс точек относительно единой аппроксимирующей кривой.

Еще больший разброс точек характерен для зависимости E_F от C_p (см. рис. 2).

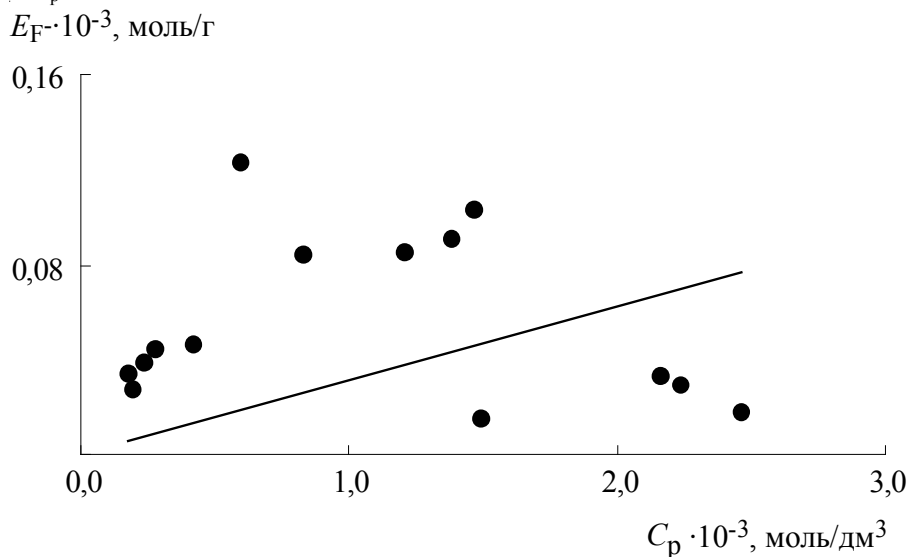
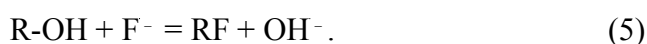


Рис. 2. Зависимость величины удельной сорбции фторид-ионов от их концентрации в равновесном растворе.

Это свидетельствует, что на сорбцию фторид-ионов влияет не только значение pH равновесного раствора, но и другие факторы. Для того чтобы определить, какие факторы влияют на сорбцию фторид-ионов сапонитом, необходимо разработать теоретическую модель процесса.

Логично предположить, что сорбция фторид-ионов любыми минеральными сорбентами, содержащими оксигидроксид алюминия, проходит по реакции



Тогда, согласно закону действия масс, из реакции (5) вытекает:

$$K = \frac{\alpha_{\text{F}^-} a_{\text{OH}^-}}{(1 - \alpha_{\text{F}^-}) a_{\text{F}^-}} \quad (6)$$

Здесь α_{F^-} – доля селективных по отношению к фторид-ионам обменных центров, находящихся в равновесных условиях в F⁻-форме; a_{F^-} – активность фторид-ионов в равновесном растворе, моль/дм³; a_{OH^-} – активность OH⁻ в равновесном растворе, моль/дм³; K – константа равновесия реакции (5).

При формулировке и интерпретации уравнений (5, 6) предполагали:

- сорбент обладает большой общей ионообменной емкостью;
- только часть ионообменных групп проявляет высокую селективность по отношению к сорбции фторид-ионов;
- на остальных ионообменных центрах фторид-ионы не сорбируются вследствие того, что их концентрация в воде в 10 – 100 раз ниже, чем остальных анионов (HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻);
- степень перевода селективных по отношению к фторид-ионам OH-групп сапонита в F⁻-форму не влияет на значение K.

Исходя из того, что в большинстве регионов Украины повышенное содержание фторидов обнаружено в "мягких" водах (с низким содержанием Ca²⁺ и Mg²⁺, а также сульфатов) [7], сорбцию фторид-ионов сапонитом, в соответствии с реакцией (5), можно интерпретировать как обмен ионов OH⁻ сорбента на ионы F⁻ очищаемой воды, что обосновывает приведенные выше предположения. На равновесие этой реакции не влияют обменные процессы, связанные с поглощением на активных центрах HCO₃⁻, Cl⁻ и SO₄²⁻. В случае HCO₃⁻ это очевидно, поскольку обменные центры глин слабоионизированы.

Согласно определению

$$\alpha_{\text{F}^-} = E_{\text{F}^-} / E_{\text{OH}^-} \quad (7)$$

где E_{OF^-} – полная обменная емкость (ПОЕ) сорбента по фторид-ионам, моль/г.

Из уравнений (6), (7) вытекает:

$$K = \frac{\frac{E_{\text{F}^-}}{E_{\text{OF}^-}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{\left(1 - \frac{E_{\text{F}^-}}{E_{\text{OF}^-}}\right) \cdot a_{\text{F}^-}}. \quad (8)$$

Поскольку

$$a_{\text{OH}^-} = 10^{\text{pH}-14}, \quad (9)$$

уравнение (8) можно записать в виде

$$K - K \frac{E_{\text{F}^-}}{KE_{\text{OF}^-}} = \frac{E_{\text{F}^-}}{E_{\text{OF}^-}} + \frac{a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{F}^-}}, \quad (10)$$

или

$$\frac{1}{E_{\text{F}^-}} = \frac{1}{KE_{\text{OF}^-}} \cdot \frac{10^{\text{pH}-14}}{a_{\text{F}^-}} + \frac{1}{E_{\text{OF}^-}}. \quad (11)$$

Средний ионный коэффициент активности фторид-ионов ($\gamma_{\pm\text{F}^-}$), необходимый для вычисления значений a_{F^-} , определяли по формуле Девиса [24]

$$-\frac{\lg \gamma_{\pm\text{F}^-}}{Z_i^2} = \frac{0,511\sqrt{\mu}}{1 + 1,5\sqrt{\mu}} - 0,2\mu, \quad (12)$$

где μ – ионная сила раствора; Z_i – заряд иона.

Согласно уравнению (6) и вытекающим из него соотношениям (8), (9), (11) линейная зависимость должна выполняться в координатах $1/E_{\text{F}^-}$ от $10^{\text{pH}-14}/a_{\text{F}^-}$ (11). Действительно, на зависимость $1/E_{\text{F}^-}$ от $10^{\text{pH}-14}/a_{\text{F}^-}$ не влияют условия проведения эксперимента (солесодержание воды, pH, концентрация фторид-ионов в равновесном растворе) и она является линейной. Все экспериментальные данные аппроксимируются единой кривой (рис. 3), что подтверждается высоким значением коэффициента корреляции ($R^2 = 0,927$).

Из линейной зависимости, построенной в координатах уравнения (11) (см. рис. 3), получены численные величины ПОЕ сапонита по группам, проявляющим повышенную селективность к фторид-ионам ($E_{\text{оF}^-} = 2,075$ мг/г), и значение константы равновесия – $\text{pK} = -\lg K = 4,037$.

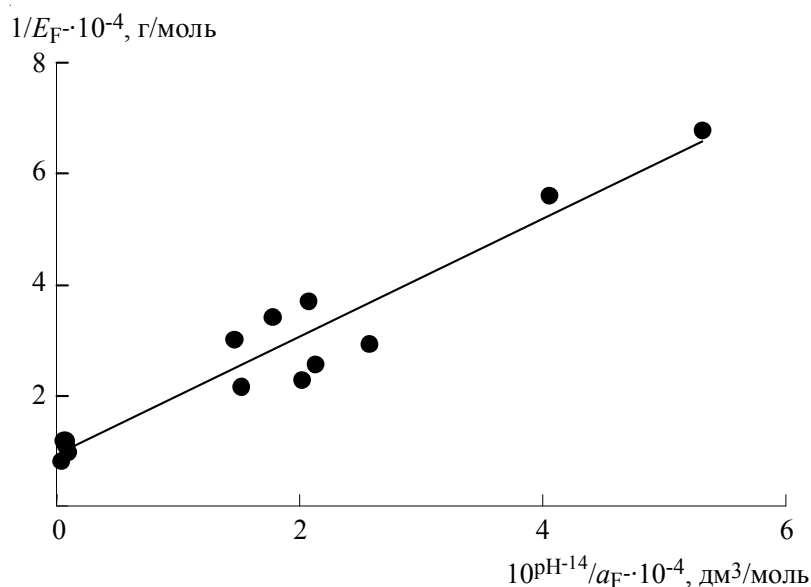


Рис. 3. Обобщенная изотерма сорбции фторид-ионов сапонитом в координатах линейной формы уравнения (11).

Как и предполагалось, ПОЕ селективных по отношению к фторид-ионам групп невелика и составляет для принятых в ионном обмене характеристик $0,11 \cdot 10^{-3}$ моль/г.

Выводы. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что сапонит Варваровского месторождения действительно обладает обменными центрами, проявляющими высокую селективность к фторид-ионам. Полная обменная емкость таких центров невелика (намного ниже, чем таковая аналогичных глинистых минералов) [13, 14, 25].

Резюме. Досліджено рівноважна сорбція фторид-іонів сапонітом при рН рівноважного розчину, характерного для природних вод. Запропонована теоретична модель рівноважної сорбції фторид-іонів селективними по відношенню до них обмінними групами сорбенту. Визначена повна обмінна ємність останніх та константа рівноваги.

FLUORIDE REMOVAL FROM WATER BY NATURAL SORBENT

Summary

Equilibrium sorption of fluoride-ions by saponite at pH of equilibrium solution which is characteristic for natural waters it is investigated. The theoretical model of fluoride-ions equilibrium sorption by exchange groups of saponite selective to them is offered. The full exchange capacity of such groups and equilibrium constant is found.

Список использованной литературы

- [1] *Гончарук В. В.* // Химия и технология воды. – 2010. – **32**, №5. – С. 463 – 512.
- [2] *Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю.* Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. – М: Стройиздат, 1975. – 89 с.
- [3] *Fawell J., Bailey K., Chilton J. et al.* Fluoride in Drinking-water – Geneva: WHO, 2006. – 134 p.
- [4] *Meenakshi, Maheshwari R.C.* // J. Hazard. Materials. – 2006. – **137**, N1. – P. 456 – 463.
- [5] *Nagendra Rao C.R.* // Proc. of the Third Int. Conf. on Environ. and Health (Chennai, India, 15 – 17 December, 2003). – Chennai, 2003. – P. 386 – 399.
- [6] *Новиков Ю.В., Тимохин Д.И., Истомина А.В.* //Казан. мед. журн. – 1998. – **М6**. – С. 458 – 460.
- [7] *Жовинский Э.Я., Крюченко Н.О.* // Вода і водоочист. технології. – 2003. – №2. – С. 46 – 50.
- [8] *Соломенцева И.М., Величанская Л.А., Герасименко Н.Г.* //Химия и технология воды. – 1991. – **13**, №6. – С. 517 – 534.
- [9] *Шилов Е.А., Сляднев А.И., Купинская Г.В.* // Журн. орган. химии. – 1952. – **22**. – С.498 – 507.
- [10] *Кульский Л.А., Лебединцева О.К.* //Укр. хим. журн. – 1952. – **18**, Вып. 6. – С. 673 – 682.
- [11] *Рождов И.И., Черкесов А.Ю., Рождов И.Н.* //Материалы науч. практ. конф., посвященной 100-летию ЮРГТУ (НПИ) (Новочеркасск, 5 – 8 октября 2004 г.). – Новочеркасск: Изд-во НПО "ТЕМП", 2004. – С. 70 – 74.
- [12] *Амосова Э.Г., Долгопалов П.И., Долгопалов А.П.* //Энергосбережение и водоподготовка. – 2005. – №3. – С. 8 – 11.
- [13] *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наук. думка, 1975. – 352 с.
- [14] *Тарасевич Ю. И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов.– Киев: Наук. думка, 1988. – 248 с.
- [15] *Мазур Г.А., Ткаченко М.А., Бойко Я.И.* // Зб. наук. праць нац. наук. центру "Ін-т землеробства УААН". – К.: Вид-во "ЕКМО", 2007. – Вип. 3/4. – С. 3 – 10.

- [16] *Пишико Г. Н., Кобец С. А., Боголепов А. А., Гончарук В. В.* // *Химия и технология воды.* – 2011. – **32**, №1. – С. 20 – 29.
- [17] *Штрюбель Г., Циммер З. Х.* *Минералогический словарь.* – М.: Недра, 1987. – 361 с.
- [18] *Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И., Косоруков А. А., Грицык В. Е.* // *Укр. хим. журн.* – 2011. – **77**, №2. – С. 95 – 99
- [19] *Большая советская энциклопедия.* – М.: Сов. энциклопедия, 1975. – С. 668.
- [20] *Тарасевич Ю. И., Полякова В. Е., Иванова З. Г., Трифонова М. Ю.* // *Химия и технология воды.* – 2011. – **33**, №4. – С. 381 – 391.
- [21] *Иономер лабораторный И-160М* *Формуляр* МТИС2.840.009. – 23 с.
- [22] *pH-метр-милливольтметр рН-150МА* *Руководство по эксплуатации* МТИС2.840.858РЭ. – 16 с.
- [23] *Лурье Ю. Ю.* *Унифицированные методы анализа вод.* – М.: Химия, 1973. – 376 с.
- [24] *Лурье Ю. Ю.* *Справочник по аналитической химии.* – М.: Химия, 1989. – 446 с.
- [25] *Тарасевич Ю. И.* *Поверхностные явления на дисперсных материалах.* - Киев: Наук. думка, 2011. – 391 с.