ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІКИ АДСОРБЦІЇ ОРТОФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ ПРИРОДНИМ ЦЕОЛІТОМ У СТАТИЧНИХ УМОВАХ

Сабадаш В.В., д-р техн. наук, доцент

Гумницький Я.М., д-р техн. наук, професор

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів

Анотація. В роботі приведено результати досліджень термодинаміки процесу адсорбції фосфатів з модельного розчину ортофосфорної кислоти в статичних умовах. Досліджено зміну рН розчинів фосфатів у процесі адсорбції. Адсорбцію фосфатів було описано ізотермами Фрейндліха та Ленгмюра із $R^2 > 0.9$. Встановлено, що ізотерму адсорбції ортофосфорної кислоти можна описати ізотермою БЕТ (Брунауера, Еммета і Теллера). Параметри рівняння БЕТ для процесу адсорбції фосфату цеолітом наступні: $1/(a_m K) = 0.0196$; $(K^{-1})/(a_m K) = 0.3304$; $K = 0.99352416$; максимальне значення адсорбційної здатності на фосфатах у полімолекулярному шарі $a_m = 51,35296$. Термогравіметричним методом досліджено цеоліт до та після адсорбції фосфатів. В роботі представлено дериватограми досліджуваних зразків природного цеоліту та зразка після адсорбції ортофосфорної кислоти з 10% розчину. Нами проведено розрахунки термодинамічних параметрів реакцій які можливі під час адсорбції фосфатів з концентрованих розчинів ортофосфорної кислоти природним цеолітом. Постановка питання полягала у встановленні імовірності утворення поліфосфату, який було ідентифіковано за значенням температури фазового переходу на термограмі як натрію трифосфат. Приведено реакції взаємодії фосфатів з поверхню цеоліту. Приведено розрахунки термодинамічних параметрів для різних варіантів проходження реакцій взаємодії фосфатів з цеолітовою матрицею. Встановлено найбільш імовірну схему взаємодії згідно значень ізобарно-ізотермічного потенціалу. Розраховано термодинамічні параметри даних реакцій. Встановлено, що хемосорбція фосфатіону та утворення полі фосфату в порах сорбенту є спонтанною реакцією. Для даної реакції за температури $t = 298$ °К ізобарно-ізотермічний потенціал становив $\Delta G = -1202.91$, кДж / моль, зміна ентропії $\Delta S_{298}^\circ = 0.397$ кДж / (моль К), зміна ентальпії $\Delta H_{298}^\circ = -1084.6$ кДж / моль.

Ключові слова: стічні води, фосфати, цеоліт, термодинаміка, термогравіметрія

INVESTIGATION OF THERMODYNAMICS OF ORTHOPHOSPHORIC ACID ADSORPTION BY NATURAL ZEOLITE UNDER STATIC CONDITIONS

Sabadash V. V. Doctor of Technical Sciences, Associate Professor

Gumnitsky J. M. Doctor of Technical Sciences, Professor

Lviv National Polytechnic University, Lviv, Ukraine

Abstract. The article presents the main outcomes on the thermodynamics of the phosphate adsorption process from a model solution of orthophosphoric acid under static conditions. The pH change of phosphate solutions during adsorption has been studied. Phosphate adsorption was described by Freundlich and Langmuir isotherms with $R^2 > 0.9$. It is established that the orthophosphoric acid adsorption isotherm can be described by the BET (Brunauer, Emmett and Teller) isotherm. The parameters of the BET equation for the process of phosphate adsorption by zeolite are as follows: $1 / (a_m K) = 0.0196$; $(K^{-1}) / (a_m K) = 0.3304$; $K = 0.99352416$; the maximum value of the adsorption capacity on phosphates in the polymolecular layer $a_m = 51,35296$. The zeolite before and after phosphate adsorption was investigated by thermogravimetric method. The paper presents derivatograms of the studied samples of natural zeolite and the sample after adsorption of orthophosphoric acid from 10% solution. We have calculated the thermodynamic parameters of reactions that were possible during the adsorption of phosphates from concentrated solutions of orthophosphoric acid by natural zeolite. The question was to determine the probability of formation of polyphosphate, which was identified by the value of the phase transition temperature on the thermogram as sodium triphosphate. The reactions of phosphate interaction with the zeolite surface were given.

Calculations of thermodynamic parameters for different variants of phosphate interaction reactions with zeolite matrix were given. The most probable scheme of interaction according to the values of isobaric-isothermal potential is established. The thermodynamic parameters of these reactions were calculated. It was found that the chemisorption of phosphate and the formation of poly phosphate in the pores of the sorbent was a spontaneous reaction. For this reaction at temperature $t = 298$ °K the isobaric-isothermal potential was $\Delta G = -1202.91$, kJ/mol, entropy change $\Delta S_{298} = 0.397$ kJ/(mol K), enthalpy change $\Delta H_{298} = -1084.6$ kJ/mol.

Key words: wastewater, phosphates, zeolite, thermodynamics, thermogravimetry

Аналіз проблематики. У багатьох країнах евтрофікація є основною проблемою забруднення вод озер, водосховищ, океанів тощо [1]. З метою вирішення проблем евтрофікації, спричинених традиційними вторинними біологічними стоками, та реалізації повторного використання стічних вод, що зменшує скид стічних вод і покращує стан гірських порід води, в багатьох країнах проводяться дослідження щодо очищення стічних вод від біогенних елементів. Вважається, що сполуки фосфору є основною причиною евтрофікації та неконтрольованого росту синьо-зелених водоростей [2,3]. Основні методи видалення сполук фосфору включають осадження, кристалізацію, біологічне видалення та адсорбцію та іонний обмін [4,5]. З огляду на те, що в Україні є значні поклади природних сорбентів, все ж залишається актуальною проблема синтезу сорбентів, які мають строгу відповідність щодо адсорбції певної речовини. Актуальним залишається дослідження теоретико-практичних аспектів застосування природних сорбентів. У першу чергу це встановлення їхньої сорбційної здатності та можливості збільшення їх спорідненості до адсорбата, а також збільшення їх сорбційної ємності через їх модифікацію [6]. Вимагають дослідження рівноважних залежностей процеси адсорбції неорганічних та органічних речовин, катіонного та аніонного складу, одночасної сорбції кількох речовин, оскільки більшість технологічних рідин, а також промислових стоків є багатокомпонентними. Розглянуті у роботі процеси відносяться до масообмінних процесів з твердою фазою. Технологія адсорбції та іонного обміну є більш ефективним способом видалення фосфатів завдяки його перевагам, зокрема, за рахунок компактності очисного обладнання, простоті процесу та високій ефективності [7]. Наступним аспектом проблеми вилучення фосфатів зі стічних вод є пошук нових ефективних адсорбційних та іонообмінних матеріалів [8]. Природні цеоліти це алюмосилікати, що містять у своїй структурі ряд каналів, мають велику поверхню коефіцієнта адсорбції порівняно з іншими мінеральними матеріалами. В останні роки дослідники зосереджувались на сорбентах на основі цеолітів. Природні цеоліти є доволі доступними катіонообмінними матеріалами, що застосовуються для очищення води та стічних вод, як каталізатори, тощо. Але встановлено, що цеоліти мають також здатність до адсорбції аніонів [8, 9]. Тому важливо з'ясувати механізми адсорбції аніонів з метою оптимізації процесів адсорбції з одно та багатокомпонентних розчинів.

Мета роботи – полягала у встановленні термодинамічних, статичних, кінетичних та динамічних закономірностей процесу сорбції фосфатів природними цеолітами.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В попередніх публікаціях було представлено результати експериментальних досліджень щодо адсорбції фосфатів природним цеолітом Сокирницького родовища. Встановлено, що процес адсорбції фосфатів проходить у зовнішньо дифузійній області. Встановлено, що процес адсорбції має ендотермічний характер [8]. Нами було досліджено, що поглинання фосфатів проходить за механізмом хемосорбції. Адсорбційна здатність цеоліту щодо фосфатів пояснюється здатністю утворювати нерозчинні сполуки з іонами кальцію та магнію, які є обмінними катіонами цеоліту. Ці іони виділяються у розчин під час іонообмінної адсорбції фосфатів цеолітом за схемою:

Отже, утворення нерозчинних солей фосфатної кислоти забезпечує ефективне виділення фосфат іону. Проблемою вилучення фосфатів сорбційним методом займається багато дослідників. Результати досліджень стосуються синтезу та модифікації сорбційних матеріалів для забезпечення максимальної спорідненості сорбента до фосфатів. обробленому гідроксидом кальцію для видалення фосфату в потоках фосфору з низькою концентрацією. З цієї метою застосовують цеоліти, модифіковані гідроксидом кальцію ($Ca(OH)_2$). Подібний досліджували на предмет ефективності видалення фосфатів із стічних вод з очисних споруд Хамірпур, Хімачал-Прадеш, Індія. Згідно результатів досліджень, процес адсорбції фосфатів не залежав від pH, що забезпечує використання цього сорбенту разом із звичайними процесами водоочищення. [10]. Часто застосовують гідроксиаратит, кальцити, доломіти. Щодо механізмів адсорбції, то більшість авторів підтримує думку, що має місце механізм хемосорбції з утворенням нерозчинних фосфатів. Попередні наші дослі-

дження показали, що адсорбція розчинів фосфатів з концентрацією понад 200 мг/дм³ супроводжується аномальним збільшенням сорбційної ємності цеоліту, що характерно для полімолекулярної адсорбції [8].

Експериментальні дослідження. Дослідження адсорбційної ємності цеоліту щодо фосфатів з розчинів ортофосфорної кислоти фотометричним методом згідно відомої методики [6]. Термогравіметричний наліз зразків цеоліту було виконано за допомогою термоаналізатора марки Mettler TGA/SDTA 851e. Щодо статистики адсорбції аніонів, то тут має місце багатощарова адсорбція, яка, можливо, в деяких умовах може розглядатися як полімолекулярна адсорбція. Зокрема слід відмітити, що ізотерма адсорбції фосфатів більш підлягає під ізотерму адсорбції Ленгмюра, а виділена окрема ізотерма адсорбції фосфатів була інтерпретована ізотермою БЕТ. Ізотерма БЕТ є фактично розширеною версією ізотерми Ленгмюра і справедлива для систем, у яких має місце полімолекулярна адсорбція, або поліконденсація. Графічна інтерпретація експериментальних даних щодо адсорбції ортофосфорної кислоти природним цеолітом ізотермою БЕТ для площі початкових концентрацій до 375 мг / дм³ представлена на рис. 1. Параметри рівняння БЕТ для процесу адсорбції фосфату цеолітом наступні: $1/(a_m K) = 0.0196$; $(K^{-1})/(a_m K) = 0.3304$; $K = 0.99352416$; максимальне значення адсорбційної здатності на фосфатах у полімолекулярному шарі $a_m = 51,35296$.

Рис. 1 – Лінеаризована ізотерма БЕТ для адсорбції ортофосфорної кислоти природним цеолітом

З рис. 1 випливає, що ізотерма адсорбції ортофосфорної кислоти підпорядковується теорії БЕТ ($R^2=0.9771$).

Результати диференційно-термогравіметричного аналізу (ДТА), представлені на рис. 2 і 3 було визначено вплив температури на цеоліту до та після адсорбції фосфатів. Нами встановлено температурні інтервали дегідратації та структурних змін досліджуваних матеріалів. Згідно з даними термогравіметричних диференційної (ДТА) та похідної (ТГП) кривих, в інтервалі температур 20 - 400°C спостерігається основна втрата маси досліджуваних матеріалів. Видалення фізично адсорбованої вологи з цеоліту відповідає втраті маси в температурному інтервалі 20 - 180°C. Видалення лігандованої - координаційно зв'язаної вологи у кристалічній ґратці цеолітів відбувається в температурному інтервалі 180 - 400°C. Зразок цеоліту після адсорбції фосфатів в області 110-130°C не проявляє екзофекту, характерного для природного цеоліту. В інтервалі температур 400-525°C в обох зразках спостерігали процес дегідроксилювання поверхні за рахунок відщеплення ОН-груп від $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В температурному інтервалі 525 – 780 °C відбувається розклад CaCO_3 , а за температур 780 – 1000°C відбувається активне виділення CO_2 . З рис. 3 видно, що зразок цеоліту після адсорбції фосфатів мав дещо меншу втрату маси.

Рис. 2 – Термограма природного цеоліту

Результати термогравіметричного аналізу показали на області фазових переходів в діапазоні температур 600-700°C (відповідає температурі плавлення $T_{пл}=622^{\circ}\text{C}$ та 380°C , що входить у температурний діапазон розкладу полімеру. Тому можемо стверджувати, що на поверхні цеоліту можуть утворюватися поліфосфати, зокрема натрію трифосфат.

Тому нашим завданням було встановити термодинамічну ймовірність полімолекулярної адсорбції ортофосфорної кислоти природним цеолітом. Результати термогравіметричного аналізу (рис. 2-3) показали області фазових переходів в діапазоні температур 600-700°C (відповідає температурі плавлення $T_{пл}=622^{\circ}\text{C}$ та 380°C , що входить у температурний діапазон розкладу полімеру.

Рис. 3 – Термограма цеоліту після адсорбції 10% розчину H_3PO_4

Згідно даних термогравіметричного аналізу, найбільш імовірним механізмом утворення полі фосфату буде рівняння (3). Для спрощення опису механізму приймаємо, що в результаті іонного обміну на цеоліті у розчин потрапляє обмінний катіон цеоліту згідно (1), що можна представити як гідроксид лужного, або лужноземельного металу:

Тепловий ефект процесу розраховували згідно закону Гесса:

$$\Delta G_0^{298} = \Delta H_0^{298} - T\Delta S_0^{298} \quad \frac{kJ}{mol} \quad (4)$$

де ΔG_0^{298} - зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу кДж / моль; ΔS_0^{298} - зміна ентропії системи, кДж / (моль·К); ΔH_0^{298} - зміна ентальпії, кДж / (моль); T- абсолютна температура системи, К.

Стан рівноваги досліджуваної термодинамічної системи залежить від співвідношення зміни ентропії та ентальпії. За температури $T = dH / dS$ термодинамічна система буде перебувати у стані рівноваги [7].

Зміну ентропії ми розраховували згідно з таким рівнянням:

$$\Delta S_0^{298} = \sum \Delta S_0^{298} \text{ п.р} - \sum \Delta S_0^{298} \text{ вих} \cdot \frac{kJ}{mol \cdot K} \quad (5)$$

Тепловий ефект процесу розраховували згідно закону Гесса:

$$\Delta H_0^{298} = \sum \Delta H_0^{298} \text{ п} - \sum \Delta H_0^{298} \text{ с} \cdot \frac{kJ}{mol} \quad (6)$$

За стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$) зміна енергії Гіббса також залежить від співвідношення зміни ентальпії та ентропії [2]. Розрахунок термодинамічних параметрів за цими рівняннями наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Термодинамічні параметри полімолекулярної адсорбції фосфатів

Тип речовини, формула	ΔH_{298}° , МДж / моль	ΔS_{298}° , кДж / моль К	ΔG , МДж/моль $t=298^\circ\text{K}$	Рівноважна температура, $^\circ\text{K}$ $t_{eq}=dH/dS$
Реагент NaOH	-0.496	0.048	-0.415	-
Реагент H_3PO_4	-1.279	0.11	-1.279	-
Реактант $Na_5P_3O_{10}$	-4.409	0.381	-4.100	-
Реактант H_2O	-0.286	0.07	-0.237	-
Значення термоди- намічних параметрів	-1.085	0.397	-1.201	-2732

Для реакції (1) за температури $t=298^\circ\text{K}$ ізобарно-ізотермічний потенціал становив $\Delta G=-1202.91$, кДж / моль, зміна ентропії $\Delta S_{298}^\circ=0.397$ кДж / (моль К), зміна ентальпії $\Delta H_{298}^\circ=-1084.6$ кДж / моль,

Ізобарно-ізотермічний потенціал, тобто зміна стандартної енергії Гіббса досліджуваної термодинамічної системи $\Delta G < 0$. Отже, хімічна реакція (1) в порах цеоліту може відбуватися навіть за нормальних умов. Збільшення температури термодинамічної системи буде збільшувати швидкість прямої реакції. Таким чином, можна стверджувати про утворення поліфосфатів в порах цеолітів під час адсорбції ортофосфорної кислоти.

Висновки. Аналіз результатів експериментальних досліджень фосфатів природним цеолітом показав, що в процесі адсорбції ортофосфорної кислоти можуть проходити за механізмом полімолекулярної адсорбції. Проведено термогравіметричні дослідження природного та відпрацьованого цеоліту, встановлено області фазових переходів, що вказують на плавлення та розклад полі фосфатів. Встановлено, що в процесі адсорбції фосфатів цеолітом з розчинів понад 200 мг/дм³ має місце спонтанний процес полі молекулярної адсорбції.

References

1. Uygur, V., Celik, C. S., Sukusu, E., Mujdeci, M. (2017). The effect of particle size on phosphorus adsorption kinetic and desorption by turkish natural zeolites. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(10), 6253–6260.
2. Kawasaki, N., Ogata, F., Takahashi, K. et al. (2008). Relationship between anion adsorption and physicochemical properties of aluminum oxide. *Journal of health science*, 54(3), 324–329, doi: [10.1248/jhs.54.324](https://doi.org/10.1248/jhs.54.324)
3. Khan, M. N., Sarwar, A. (2007). Determination of point zero charge of natural and treated adsorbents. *Surf. Rev. Lett.*, 14, 461–469.
4. Awasthi, M., Kumar, S. (2020). Analysis of Phosphate Removal using Ca (OH)₂ Modified Zeolite Based Adsorbents, *IWRA (India) Journal (Half Yearly Technical Journal of Indian Geographical Committee of IWRA)*, 9(1), 37-43.
5. Shi, W., Fu, Y., Jiang, W., et al. (2019). Enhanced phosphate removal by zeolite loaded with Mg–Al–La ternary (hydr) oxides from aqueous solutions: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 357, 33–44.
6. Girish, S. R. (2017). Various isotherm models for multicomponent adsorption: a review. *International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCET)*, 8(10), 80–86.
7. Sabadash, V., Gumnitsky, J., Lyuta, O., Pochapska, I. (2018). Thermodynamics of (NH₄⁺) cation adsorption under static conditions. *Chemistry & Chemical Technology*, 12(2), 143–146.
8. Sabadash, V., Hyvlyud, A., Gumnitsky, Ya. (2016). Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions. *Chemistry & Chemical Technology*. 10(2), 235–240.
9. He, Y., Liu, L., He, L., Cui, X. (2016). Characterization of chemosynthetic H₃PO₄–Al₂O₃–2SiO₂ geopolymers. *Ceramics International*, 42(9), 10908-10912.
10. Teow, Y. H., Mohammad, A. W. (2019). New generation nanomaterials for water desalination: a review. *Desalination*, 451, 2-17.

Отримано в редакцію 17.06.2020
Прийнято до друку 22.10.2020

Received 17.06.2020
Approved 22.10.2020