

**СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ  
Mn(II)-Co(II) ДИФОСФАТІВ**

*Ст. викладач, канд. хім. наук Н.В. Солод*

*Національний університет біоресурсів і природокористування України,  
м. Київ, Україна,*

*Доцент, канд. хім. наук Г.М. Біла*

*Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна*

Відомо, що фосфорвісні солі широко використовуються в якості сорбентів важких металів. В літературі наявні дані про синтез та дослідження сорбційних властивостей кристалічних і аморфних змішаних монофосфатів титану і цирконію, гідроксиапатиту [1,2]. Значення їх питомої поверхні невисокі і знаходяться в межах 10 – 20 м<sup>2</sup>/г. Щоб збільшити в декілька разів питому поверхню, їх модифікують, наприклад, збагачуючи структуру цирконієм або станумом, попередньою термообробкою зразків при підвищених темпе-

ратурах, або застосовуючи у випадку з гідроксиапатитом “мокрый” спосіб синтезу, та додаючи кальцій фосфат. В залежності від цього питомою поверхню фосфорвмісних солей можна збільшити до 80-110 м<sup>2</sup>/г. Авторами [1,2] було встановлено, що змішані фосфати цирконію та титану, а також гідроксиапатит модифікований кальцій фосфатом мають високу сорбційну здатність по відношенню до йонів важких металів і є перспективними сорбентами в процесах очистки води від важких металів та радіонуклідів.

Аналогічні дані щодо сорбційних характеристик гідратованих дифосфатів двовалентних металів в літературі відсутні. Тому метою даної роботи є дослідження сорбційних характеристик твердого розчину Mn(II)-Co(II) дифосфатів складу Mn<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O (0 < x ≤ 0.83) та вивчення впливу природи катіона на формування пористої структури дифосфатів.

Одержували дифосфати осаженням катіонів Mn<sup>2+</sup> і Co<sup>2+</sup> дифосфат-йонном P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> при взаємодії стехіометричних кількостей водних розчинів сульфатів двувалентних металів і калій дифосфату, аналогічно [3]

Сорбційні характеристики дифосфатів досліджували методом БЕТ. Дослідження проводили в термостатованій адсорбційно-вакуумній установці з кварцовими пружинними вагами Мак-Бена за температури 298 К. Константи кварцових спіралей знаходилися в межах 1.94 – 2.9 мг/мм. Величину зміни спіралей-пружин вимірювали катетометром КМ – 8. Для видалення газів і парів, адсорбованих на поверхні адсорбентів, зразки попередньо відкачували за температури 423 К протягом 5 год. під вакуумом не нижче 0.133 Па. рівноважний тиск пари в адсорбційній установці визначали за допомогою U-подібного манометра з точністю 0.5 мм.

Визначення питомої поверхні за методом БЕТ включало такі стадії: оцінку ємності моношару ( $a_m$ ) за ізотермою адсорбції і розрахунок величини питомої поверхні за значенням  $a_m$  з використанням молекулярної площі  $n_m$  (молекулярну площу поверхні сорбентів, що зайнята однією молекулою н-гексана, приймали рівною 5.1 нм [4]).

Для розрахунку величини питомої поверхні дифосфатів використовували рівняння БЕТ [5]:

$$A = \frac{a_m \cdot c \cdot p / p_s}{a(1 - p / p_s)[1 + (c - 1)p / p_s]},$$

де  $a$  – величина адсорбції пари за даного відносного тиску, ммоль/г;

$a_m$  – величина адсорбції пари адсорбата за мономолекулярного покриття поверхні (ємність моношару) ммоль/г;

$c$  – константа, що залежить від енергії взаємодії адсорбат-адсорбент;

$p$  – рівноважний тиск пари, Па;

$p_s$  – тиск насиченої пари, Па.

Ефективний радіус пор розраховували за формулою Кельвіна [5], використовуючи десорбційну криву ізотерми:

$$r = \frac{2 \cdot \delta \cdot V_0}{RT \cdot \ln P_s / P},$$

де  $\delta$  – поверхневий натяг, дин/см<sup>2</sup>;  $V_0$  – молярний об’єм, см<sup>3</sup>/г;  $R$  – універсальна газова стала, дин·см/град·моль;  $T$  – температура, К;  $P_s$  – тиск насиченої пари, Па;  $P$  – рівноважний тиск, Па.

Для характеристики пористої структури та адсорбційних властивостей твердого розчину дифосфатів мангану-кобальту вивчали ізотерми сорбції парів метилового спирту та н-гексану. В результаті попередніх досліджень було встановлено недоцільність використання метилового спирту в якості адсорбата через його специфічну взаємодію з поверхнею дифосфатів.

Як видно з рис. 1 метиловий спирт залишається на адсорбенті навіть після тривалого знегажування за низьких тисків  $\sim 1,33 \cdot 10^{-2}$  Па, що найімовірніше пов’язується з утворенням водневих зв’язків між ОН-групами молекул спирту і атомами Н молекул води дифосфату.

В якості адсорбата для проведення даних досліджень обрано н-гексан, оскільки його молекула хімічно інертна, не має дипольного моменту чи функціональної групи і, як наслідок, не вступає з поверхнею представлених адсорбентів в, так звану, специфічну взаємодію (утворення водневих зв’язків, диполь-дипольну взаємодію і т.д.) чи хімічний зв’язок. Таким чином чисто “вандєрвальсова” взаємодія молекул н-гексану з поверхнею адсорбентів відповідає умовам застосування рівнянь (БЕТ, Кельвіна) і дозволяє використовувати їх для розрахунку структурно-сорбційних характеристик досліджуваних дифосфатів на основі отриманих ізотерм адсорбції.

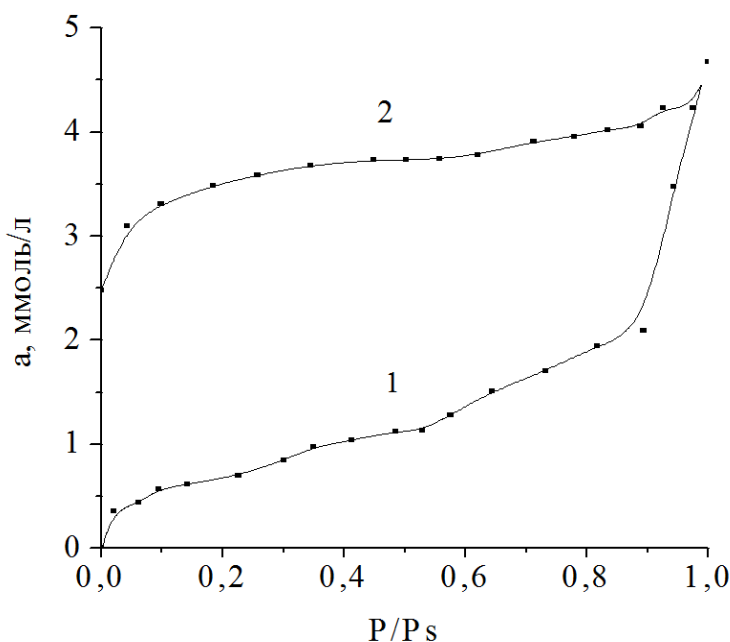


Рис. 1. Ізотерми: а – адсорбції (1) та десорбції (2) метанолу на дифосфаті  $Mn_{1.45}Co_{0.55}P_2O_7 \cdot 5H_2O$

На рис. 2 наведено ізотерми адсорбції та десорбції парів н-гексану на дифосфатах загальної формули  $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $0 < x \leq 0.83$ ).

Встановлені на основі цих даних адсорбційні характеристики дифосфатів за парами н-гексану наведені у табл.

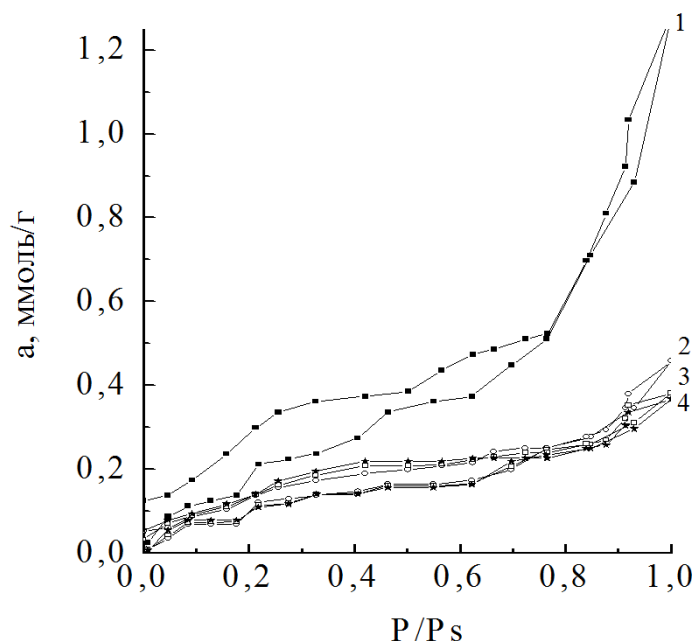


Рис. 2. Ізотерми адсорбції та десорбції н-гексану на дифосфатах складу:  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  (1),  $Mn_{1.58}Co_{0.42}P_2O_7 \cdot 5H_2O$  (2),  $Mn_{1.45}Co_{0.55}P_2O_7 \cdot 5H_2O$  (3),  $Mn_{1.17}Co_{0.83}P_2O_7 \cdot 5H_2O$  (4).

Таблиця. Сорбційні характеристики твердого розчину дифосфатів складу  $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $0 \leq x \leq 0.83$ )

Дифосфат	Ємність моношару ( $a_m$ ), ммоль/г	Гранична адсорбція ( $a_s$ ), ммоль/г	Питома поверхня, $S_{БЕТ} \cdot 10^3$ м <sup>2</sup> /кг	Ефективні радіуси пор, Å
$Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	0.124556	1.282931	39.6	15.2; 38.8
$Mn_{1.57}Co_{0.43}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	0.078061	0.366887	20.1	17.3; 42.4
$Mn_{1.44}Co_{0.56}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	0.071258	0.396402	21.4	17.2; 43.5
$Mn_{1.17}Co_{0.83}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	0.069128	0.457976	24.2	17.3; 45.8

З рис. 2 видно, що ізотерми  $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $0 \leq x \leq 0.83$ ) мають ленгмюрівську форму, вказуючи на присутність в їх структурі перехідних пор. Адсорбція парів н-гексану для дифосфатів різного складу описується ізотермами, для яких фіксуються дві петлі гістерезису. Перша з них, в області низьких відносних тисків  $P/P_s = 0.0 \div 0.77$ , обумовлена капілярною конденсацією н-гексану саме в перехідних порах. Характерною для ізотерм є незворотна адсорбція в області малих відносних тисків упритул до  $P/P_s = 0$ . Це, скоріш за все, свідчить про наявність мікропор, що створюють просторові ускладнення для десорбції н-гексану за нормальних умов.

Аналіз ізотерм дифосфатів різного складу показав, що десорбційна крива на зразку  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  має чітку хвилеподібну форму, що свідчить про полішарову адсорбцію н-гексану на поверхні дифосфату (рис. 2). По мірі заміщення мангану(II) кобальтом(II) в структурі дифосфату  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  форма ізотерм дещо змінюється, вони стають більш пологими (рис. 2). Такі зміни обумовлені тим, що поява кобальту(II) в структурі

індивідуального дифосфату мангану(II) призводить до доволі різкого зменшення питомої поверхні дифосфатів (табл.). В дифосфатах  $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$  складу  $0.43 \leq x \leq 0.83$  питома поверхня поступово збільшується. Аналогічно змінюються і значення граничної адсорбції та ємності моношару.

Як показали результати розрахунку ефективних радіусів пор (табл.) дифосфати характеризуються мезопористою структурою. Вони мають широкий набір пор з ефективними радіусами від 1.5 до 16.0 нм. Наряду з мікропорами (незакритий гістерезис) присутні мезопори (1.5, 1.7 нм) та крупні пори – перехідні пори на межі мезопор (16.0 нм). Саме пори радіусом 16.0 нм забезпечують підйом адсорбційних кривих в області великих відносних тисках і прояв другої петлі гістерезису в області  $P/P_s$   $0.82 \div 1.0$ . Звертає увагу той факт, що із збільшенням вмісту  $Co(II)$  в складі дифосфатів ефективний радіус пор збільшується.

На рис. 3 представлена залежність ємності моношару, величини граничної адсорбції і питомої поверхні від складу дифосфатів загальної формули  $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $0 \leq x \leq 0.83$ ).

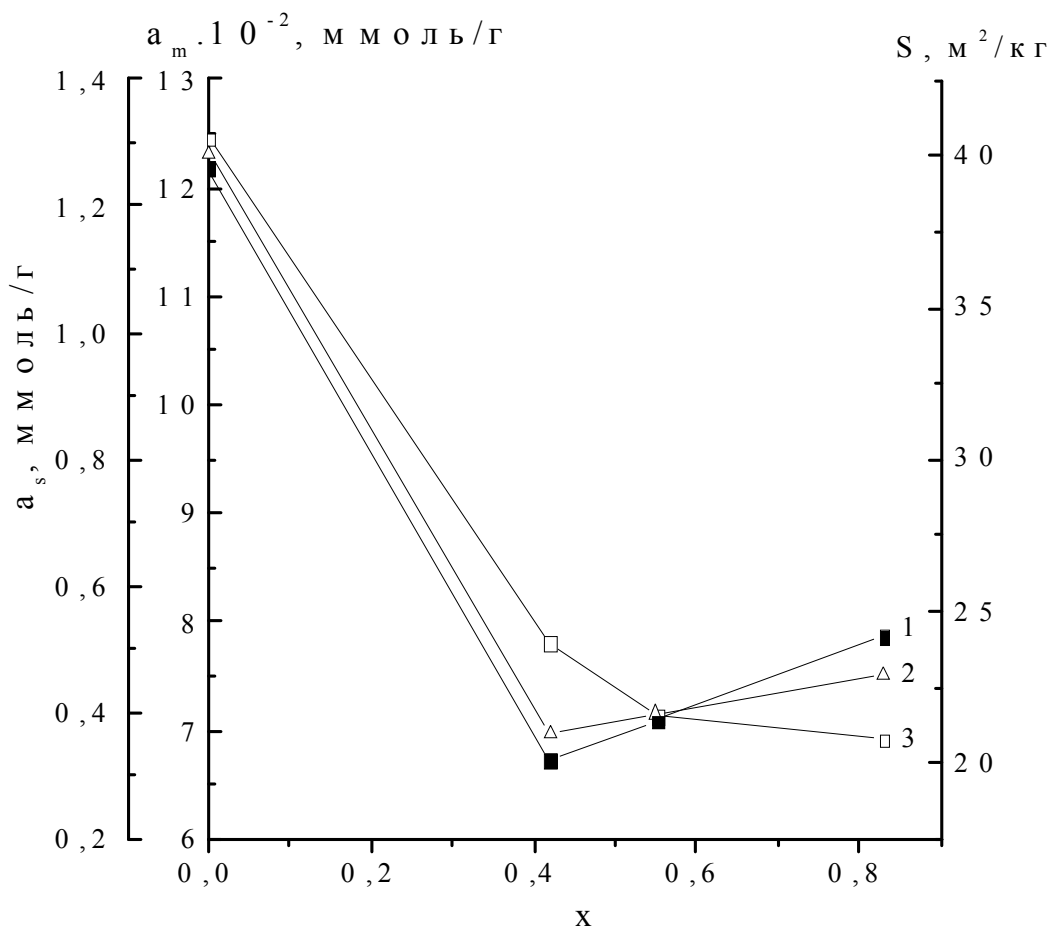


Рис. 3. Залежність ємності моношару (3), величини граничної адсорбції (2) та питомої поверхні (1) від складу дифосфатів загальної формули  $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$

Порівняльний аналіз сорбційних характеристик досліджуваних дифосфатів і таких відомих сорбентів як гідроксиапатит [2,6] і фосфати на основі титану [1] показав, що їх сорбційні властивості співставимі.

Таким чином, отримані експериментальні дані підтверджують можливість використання дифосфатів в якості сорбентів сорбентами в процесах очищення води від важких металів та радіонуклідів.

### *Посилання*

1. Будовицкая Т.А. Синтез и исследование сорбционных свойств смешанных фосфатов титана, циркония и олова: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Киев, 1992, - 16 с.
2. Высоцкая Е.В., Тарасевич Ю.И., Климова Г.М., Кузьменко Л.Н. Синтез гидроксиапатитов и применение полученных материалов для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов // Химия и технология воды. – 2002. – Т.24, №.: – С.535-546.
3. Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В. Синтез твердого розчину гідратованих дифосфатів Со(II) і Mn(II) // Украинский химический журнал. - 2011. – Т.77, №7-8. – С. 28-32.
4. McCiellan A.L., Harnsberger H.F. // J. of Colloid and interface Sci. – 1967. – V. 23, №4. – P. 577-599.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир. – 1984. – 306 с.
6. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. – К.: Наук. Думка, 1998. – 297 с.