

30.06.98. // Афіцыйны бюлетень / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 2004. – № 5. – С. 9.

6. Аринушкина, Е.В. Руководство по химическому анализу почв. / Е.В. Аринушкина. – М.: Наука, 1970. – 487 с.

7. Марченко, З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 570 с.

8. Макаров, В.Н. Химический состав и свойства фосфатсодержащего декоративного стекла / В.Н. Макаров [и др.] // Ж. прикл. химии. – 1998. – Т. 36., вып. 5. – С. 736 - 739.

9. Рожнов, В.Б. О характере взаимосвязи некоторых физико-химических свойств расплавов метафосфатов щелочных и щелочноземельных металлов с природой катиона / В.Б. Рожнов, Д.З. Серазетдинов, А.Б. Бектуров // Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим. – 1982. – № 5. – С. 1-5.

10. Разина, З.П. Исследование процесса поликонденсации монозамещенного ортофосфата аммония / З.П. Разина, Л.И. Кузнецов-Фетисов // Ж. прикл. химии. – 1975. – Т. 48, № 4. – С. 875-877.

11. Леонович, А.А. Теория и практика изготовления огнезащищенных ДСП / А.А. Леонович – Л., 1989. – 175 с.

12. Мазурин, О. В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: справочник; в 5 т. // О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская; под ред. В.К. Лeko. – Л., 1987. – Т. 5: Однокомпонентные и двухкомпонентные оксидные системы. – 496 с.

13. Констант, З.А. Фосфаты двухвалентных металлов / З. А. Констант, А. П. Диндуне. – Рига, 1987. – 371 с.



УДК 546.185+541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОГNETУШАЩИХ ХИМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОФОСФАТОВ ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТЫ ДРЕВЕСИНЫ

Богданова В. В., Радкевич Л. В.

*Учреждение БГУ «НИИ физико-химических проблем»
(г. Минск, Беларусь)*

Усень В. В.

Институт леса НАН Беларуси (г. Гомель, Беларусь)

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение природных экосистем соединениями тяжелых и радиоактивных металлов происходит в результате естественных процессов их мигра-

ции и циркуляции (вынос с поверхности почвы, извержение вулканов, лесные пожары) и антропогенной деятельности (добыча руды и угля, выплавка металлов). Поступая в почву в больших количествах, загрязняющие вещества включаются в пищевую цепочку: почва – растение – животное – человек [1, 2]. Особое беспокойство вызывают высокие уровни загрязнения природных экосистем в зонах с техногенными выбросами радиоактивных и тяжелых металлов. На территории Республики Беларусь после аварии на Чернобыльской АЭС существует опасность комплексного воздействия соединений радиоактивных и тяжелых металлов на биогеоценозы, вследствие чего проблема получения чистой продукции в лесных насаждениях является весьма актуальной.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что в настоящее время для извлечения ионов стронция из технологических растворов различного состава широко используются синтетические неорганические материалы – соли гетерополикислот, фосфаты и ферроцианиды различных металлов, соединения на основе сурьмы и пектинсодержащие продукты [3–4]. Исследование по адаптации данных соединений к биологическим средам привели к разработке таких препаратов как «Дегульмин» (сырье – морские водоросли), «Альгисорб» (альгинат натрия), «Полисурьмин» (кремний – сурьмяный катионит), которые практически применяются в ограниченных количествах в растениеводстве и животноводстве вследствие их высокой стоимости.

Наибольшую эффективность и избирательность при извлечении ионов тяжелых металлов из водных растворов проявляют природные цеолиты, алюмосиликаты [4–5], фосфаты щелочноземельных металлов [6–10], фосфогипс и сульфат кальция [11]. Однако к настоящему времени в литературе отсутствуют данные о сорбентах, проявляющих комплексное сорбционное действие как к Sr^{2+} , так и ионам тяжелых металлов (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). Вместе с тем, применение таких сорбентов наиболее перспективно в зонах высокой техногенной нагрузки. Трудность разработки сорбентов комплексного действия, кроме достижения основных параметров сорбции (сорбционная емкость и скорость сорбции), состоит в необходимости обеспечения их высокой селективности по отношению к ионам кальция и магния, которые являются одними из основных макроэлементов, определяющих свойства почвы и ее плодородие [12–13].

Ранее нами установлено [14–17], что сорбционные свойства по отношению к ионам стронция и тяжелых металлов синтетических алюмосиликофосфатов (АСФ) зависят от условий проведения синтеза, природы нейтрализующих и модифицирующих агентов, а также соотношения компонентов в реакционной смеси.

Цель работы – получение сорбентов, обладающих комплексным действием по отношению к ионам стронция и тяжелых металлов, а также избирательно извлекающих их из биологически активных сред; исследование влияния условий получения и модифицирования АСФ на их сорбционные и селективные свойства.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Синтез алюмофосфатов (АФ) и АСФ проводили в две стадии методом золь-гель техники, позволяющей получить мелкодисперсные и однородные по составу продукты. Первая стадия – получение алюмофосфатного раствора (связки), вторая – нейтрализации связки раствором силиката натрия и / или аммиачной водой до pH = 5 или pH = 7 (базовые образцы). На стадии нейтрализации в реакционную смесь вводили 15–30% модифицирующих агентов: карбамид, тиомочевина, сульфид натрия и сульфат кальция, образующих нерастворимые соединения или комплексные катионы с ионами тяжелых металлов и стронция. Ранее нами установлено [14], что наибольшую сорбционную емкость к ионам стронция и тяжелых металлов имеют продукты с массовым соотношением $Al_2O_3 : P_2O_5 = 1,0 : 3,3$. В соответствии с этим все дальнейшие эксперименты по определению природы и количества нейтрализующих агентов проводили при данном постоянном соотношении оксидов алюминия и фосфора в реакционной смеси.

При нейтрализации алюмофосфатной связки жидким стеклом установлено, что при pH = 5 достигается предельное соотношение $SiO_2 : Al_2O_3 = 2,8$, выше которого получение конденсированного продукта затруднительно. Путем частичной или полной заменой жидкого стекла раствором аммиака получены образцы составов с меньшим содержанием кремния и безкремниевые. Термообработку базовых образцов проводили при $t = 200^\circ C$ в течение 5 ч, что явилось оптимальным для этих образцов. В таблице 1 приведены данные о химическом составе и сорбционных свойствах базовых образцов АФ и АСФ.

Таблица 1

Химический состав и сорбционные свойства базовых образцов огнетушащих составов на основе металлофосфатов

Номер образца	Массовое отношение компонентов в смеси		Сорбционная емкость из растворов индивидуальных солей, мг · экв/г			
	SiO ₂	NH ₃	0,2 н. Pb(NO ₃) ₂	0,025 н. Zn(NO ₃) ₂	0,025 н. CuSO ₄	0,02 н. Sr(NO ₃) ₂
1	2,8	-	5,6	1,5	1,1	1,3
2	1,9	0,4	7,2	1,1	1,1	1,9
3	1,5	0,6	12,4	1,3	1,5	1,5
4	1,0	0,7	9,6	0,8	0,8	1,1
5	-	0,9	6,4	0,6	0,6	1,6

Рентгенофазовый анализ синтезированных составов выполнен на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α – излучение). Установлено, что образец состава № 1 рентгеноаморфен, тогда как на рентгенограммах азотсодержащих составов (образцы № 2–5) кроме основной аморфной фазы обнаруживаются дифракционные максимумы NH₄H₂PO₄ и следы кристаллической фазы NH₄AlH₂PO₄. Синтезированные алюмосиликофосфаты представляли собой мелкодисперсные порошки.

Определение сорбционных и селективных характеристик синтезированных АФ и АСФ проводили в три этапа. Образцы находились в контакте: 1) с растворами индивидуальными солей металлов; 2) со смесью растворов солей стронция и кальция; 3) со смесью растворов солей тяжелых металлов. Для всех вариантов растворов условия проведения эксперимента были одинаковыми: навеска сорбента с размером частиц 140–280 мкм 100 мг, объем раствора – 20 мл, максимальное время проведения сорбции – 24 ч. Концентрация растворов варьировала в широких пределах – от 0,005 моль/л до 0,1 моль/л. Сорбционные свойства синтезированных составов в растворах индивидуальных солей тяжелых металлов и стронция определяли титриметрически [15] по разности концентраций соответствующих ионов в растворе до и после сорбции. При исследовании сорбции из растворов, содержащих смесь солей тяжелых металлов, стронция и кальция сорбционные свойства исследуемых образцов составов определяли методом атомно-эмиссионного анализа, который проводили на кварцевом спектрографе ИСП – 28, источник возбуждения спектров ИВС – 28. Погрешность определения сорбции составляла $\pm 0,2\%$.

Натурные испытания огнетушащей эффективности синтезированных АСФ проводились в соответствии с «Методикой определения огнезащитных и огнетушащих свойств химических составов для борьбы с лесными пожарами» [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении натурных испытаний огнетушащей способности синтезированных химических составов на основе алюмосиликофосфатов установлено, что они обладают высокими огнетушащими свойствами при тушении пожаров класса А (в том числе лесные пожары). Огнетушащая способность составов составила 0,7–0,8 кг/м² горячей поверхности древесины и лесных горячих материалов.

Одна из наиболее важных характеристик огнетушащих составов, используемых для борьбы с пожарами в природном комплексе зон радиоактивного и техногенного загрязнения – селективные свойства по отношению к радиоизотопам стронция, а также ионам тяжелых металлов в кальций и магнийсодержащих биологических средах.

Рентгенофазовый анализ образцов базовой серии после сорбции показал, что сорбция свинца (II) из раствора $Pb(NO_3)_2$ образцом № 3, где наблюдаются наиболее высокие значения сорбционной емкости, сопровождается образованием соединений $(NH_4)_2Pb_8(PO_4)_6$, $PbAl_2Si_7O_{18} \cdot 5,5H_2O$ и $Pb_5(PO_4)_3OH$. В соответствии с этим, мы предполагаем, что при сорбции Pb(II) происходит его химическое взаимодействие с кристаллическими и рентгеноаморфными веществами образцов базовой серии. Сорбенты после поглощения Cu(II), Zn(II) и Sr(II) рентгеноаморфны, что, по-видимому, и объясняется более низкими концентрациями образующихся продуктов, что согласуется с установленными значениями сорбционной емкости. Согласно данным JCPDS, существуют соединения NH_4ZnPO_4 , $(NH_4)_2Zn_{10}(PO_4)_6$ и NH_4CuPO_4 , что позволяет предположить связи-

вание $Zn(II)$ и $Cu(II)$ по механизму, аналогичному для $Pb(II)$. Дополнительным доказательством действия механизма хемосорбции являются полученные нами данные о величине удельной поверхности образцов составов базовой серии: при определении сорбции паров воды и бензола на образцах № 1-5 в статических условиях значение удельной поверхности по сорбции воды составило около $0,01 \text{ см}^3/\text{г}$, по сорбции бензола - $0,03 \text{ см}^3/\text{г}$. Эти данные свидетельствуют об очень незначительной пористости исследованных синтезированных нами образцов химических составов.

Для увеличения пористости базовых образцов составов и создания условий для образования нерастворимых комплексных соединений с сорбируемыми ионами в реакцию смесь вводили карбамид (15% от массы сухой АСФ – матрицы). Полученные продукты подвергали термообработке при $t = 140^\circ\text{C}$, поскольку повышение температуры термообработки модифицированных образцов № 6–10 (табл. 2) отрицательно сказывается на их сорбционных свойствах. Рентгенографически установлено, что введение карбамида не повлияло на фазовый состав полученных продуктов, а сорбция паров бензола показала, что величина удельной поверхности также не изменилась. Вместе с тем, сорбционная емкость образцов, содержащих $CO(NH_2)_2$, по отношению к $Cu(II)$, $Zn(II)$ и $Sr(II)$, существенно увеличилась по сравнению с базовыми образцами (табл. 2).

Таблица 2

Состав и сорбционные свойства алюмосиликофосфатов, модифицированных карбамидом

Номер образца	Массовое отношение компонентов в смеси		Сорбционная емкость из растворов солей, мг · экв/г			
	SiO_2	NH_3	0,2 н. $Pb(NO_3)_2$	0,025 н. $Zn(NO_3)_2$	0,025 н. $CuSO_4$	0,02 н. $Sr(NO_3)_2$
6	2,8	0,3	9,4	2,6	2,5	1,4
7	1,9	0,8	10,8	2,5	2,4	2,0
8	1,5	0,9	12,2	2,6	2,4	2,5
9	1,0	1,1	12,4	2,8	2,5	4,9
10	-	1,3	15,0	3,1	2,9	6,2

По данным рентгенофазового анализа АСФ установлено, что модифицированные карбамидом образцы, после сорбции исследуемых ионов рентгеноаморфны, за исключением образцов, находящихся в растворе $Pb(NO_3)_2$, где в них после сорбции обнаружен кристаллический продукт $Pb_5(PO_4)_3OH$.

На следующем этапе исследования возможности увеличения сорбционных свойств АСФ проводили дополнительное модифицирование карбамидсодержащих образцов путем введения в реакцию смесь $CS(NH_2)_2$, Na_2S и $K_2C_2O_4$, образующих с сорбируемыми ионами соединения с низкими значениями произведения растворимости ($1 \cdot 10^{-20}$ - $1 \cdot 10^{-36}$). Кроме того, при синтезе об-

разцов № 1–13 (табл. 3) вместо оксида алюминия использовали сульфат алюминия, исходя из того, что сульфаты металлов также не растворимы.

Анализ данных о сорбционных свойствах комплексно модифицированных АСФ свидетельствует о том, что поглощательная способность образцов по отношению к свинцу(II) осталась на прежнем уровне, тогда как по меди(II) и цинку(II) она возросла в 1,5 – 2,0 раза. Вместе с тем соединений, содержащих медь или цинк, в продуктах сорбции не обнаружено, а свинец присутствует в виде соединения $Pb_3(NH_4)_2(PO_4)_2SO_4$ (табл. 3).

Таким образом, можно констатировать тот факт, что исследованные исходные и модифицированные АФ и АСФ, представляющие собой смесь аморфных и кристаллических веществ, проявляют высокие сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов и стронцию за счет протекания гетерогенных обменных и топохимических реакций между сорбируемыми ионами и сорбентом. Одновременно установлено, что модифицирование химических составов базовой серии карбамидом, тиомочевинной, сульфидом натрия и оксалатом калия не оказывает отрицательного действия на их огнетушащие свойства.

Таблица 3

Состав и сорбционные свойства алюмосиликофосфатов
комплексного модифицирования

Но- мер об- разца	Природа и коли- чество модифи- катора	Массовое от- ношение компонентов в смеси		Сорбционная емкость из растворов солей, мг · экв/г			
		SiO ₂	NH ₃	0,2 н. Pb(NO ₃) ₂	0,025 н. Zn(NO ₃) ₂	0,025 н. CuSO ₄	0,02 Н Sr(NO ₃) ₂
11	20% Al ₂ (SO ₄) ₃	1,9	1,0	9,9	-	-	2,1
12	+	1,5	1,1	10,4	-	-	2,1
13	15 % CO(NH ₂) ₂	-	1,3	10,8	-	-	2,1
14	15 % Na ₂ S + 15 % CO(NH ₂) ₂	-	0,8	10,8	5,4	5,3	-
15	15 % K ₂ C ₂ O ₄ + 15 % CO(NH ₂) ₂	-	0,8	9,2	4,6	3,5	-
16	CS(NH ₂) ₂ + 15%CO(NH ₂) ₂	-	1,4	9,0	5,0	4,1	-
17	15 % CaSO ₄	1,5	1,8	-	-	-	3,5
18	15 % CO(NH ₂) ₂ + 15 % CaSO ₄	1,5	2,6	-	-	-	4,1

Для определения комплексного сорбционного действия синтезированных огнетушащих составов по отношению к ионам тяжелых металлов, одновременно присутствующих в растворе, на примере образца № 10, обладаю-

щего высокой сорбционной емкостью в растворах солей свинца, цинка и меди (табл. 2), определены его сорбционные характеристики из раствора 0,05 моль/л, приготовленного смешением равных объемов растворов солей меди, свинца и цинка одинаковой концентрации. Сорбционная емкость по каждому из ионов составила (в мг·экв/г): Cu(II) - 1,2, Zn(II) - 0,9 и Pb(II) - 4,1. Установлено, что синтезированные огнетушащие составы обладают способностью к одновременному извлечению ионов различных металлов при их совместном присутствии в адсорбтиве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы огнетушащие химические составы на основе металлофосфатов и исследованы их физико-химические свойства. Установлены их огнетушащая способность и эффективность для комплексного извлечения ионов стронция и тяжелых металлов (свинца, меди и цинка) из почвенных сред. Выявлено, что связывание ионов металлов происходит в результате их химического взаимодействия с алюмосиликофосфатами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малахов, С.Г. Выброс токсичных металлов в атмосферу и их накопление в поверхностном слое земли / С.Г. Малахов, Э.П. Махонько // *Успехи химии.* - 1990. - Т. 59. - Вып. 11. - С. 1777-1799.
2. Петряев, Е.П. Миграционная способность цезия - 137 и стронция - 90 выброса Чернобыльской АЭС / Е.П. Петряев, Т.Г. Иванова, Г.А. Соколик // *Вестн АН БССР.* - 1991. - № 1. - С. 84-88.
3. Бортун, А.И. Исследование закономерностей сорбции катионов стронция неорганическими фосфорсодержащими катионитами сферической грануляции / А.И. Бортун, В.Н. Беляков, А.П. Кващенко // *Ж. прикл. химии.* - 1989. - Т. 62 - Вып. 4. - С. 848-851.
4. Технические требования к сорбентам и перспективы их применения с целью снижения перехода радионуклидов из рациона в продукцию животноводства / Р.Г. Ильязов [и др.] // *Сорбционные средства и методы экологической защиты человека и животных: Тез. докл. науч.- практ. конф.* - Гомель, 1992. - С. 13-14.
5. Рязанцев, А.А. Ионный обмен на природных цеолитах из многокомпонентных растворов / А.А.Рязанцев, Л.Т. Дабишадова // *Ж. прикл. химии.* - 1997. - Т. 70 - Вып. 9. - С. 1098-1112.
6. Китикова, Н.В. Синтез фосфатов кальция и магния из природных карбонатов и исследование их активности в процессах взаимодействия с ионами свинца (II) / Н.В. Китикова, И.Л. Шашкова, А.И. Ратько // *Ж. прикл. химии* - 2003. - Т. 76 - Вып. 3. - С. 383-387.
7. Шульга, Н.В. Сорбция свинца (II) фосфатами кальция / Н.В. Шульга, И.Л. Шашкова, В.В. Самусевич // *Ж. прикл. химии.* - 1999. - Т. 72. - Вып.1. - С. 1852-1855.

8. Испытание селективных неорганических сорбентов термоксид для очистки от радионуклидов конденсатов выпарных аппаратов Белоярской АЭС / Л.М. Шарыгин [и др.] // Ж. прикл. химии. - 1996. - Т. 69. - Вып. 12. - С. 2009-2011.

9. Шульга, Н.В. Сорбция свинца (II) фосфатами магния / Н.В. Шульга, В.В. Самускевич // Журнал прикл. химии. - 2002. - Т. 75. - Вып. 3. - С. 391-323.

10. Белинская, Ф.А. Сравнительное исследование катионного обмена на фосфогипсе и сульфате кальция в системах противоионов Ca^{2+} - Sr^{2+} , Ca^{2+} - Pb^{2+} / Ф.А. Белинская, Т.А. Мальдо // Ж. прикл. химии. - 1997. - Т. 70. - Вып. 10. - С. 1615-1620.

11. Ратько, А. Н. Извлечение из водных растворов ионов железа (III) силикатами кальция / А.Н. Ратько, Е.А. Колос, А.С. Панасюгин // Ж. прикл. химии. - 1998. - Т. 71. - Вып. 10. - С. 1638-1642.

12. Химия почвы: учеб. пособие / А.Е. Возбуждая; под ред. Д.Л. Аскинази. - М.: Высшая школа, 1968. - 427 с.

13. Агрохимия / И.Р. Вильдфлуш [и др.]. - Мн.: Ураджай, 1995. - 480 с.

14. Богданова, В.В. Синтез и исследование свойств сорбентов для связывания ионов тяжелых металлов / В.В. Богданова, Л.В. Радкевич // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: Тезисы II междунар. науч.-практ. конф., Минск, 23-25 июля 2003 г. / НИИ ПБ и ПЧС МЧС Республики Беларусь; по ред. А.Н. Кудряшова [и др.]. - Минск, 2003. - С. 113-114.

15. Богданова, В.В. Синтез и исследование сорбционных и селективных свойств алюмосиликофосфатов по отношению к ионам стронция / В.В. Богданова, Л.В. Радкевич // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: Тез. II междунар. науч.-практ. конф., Минск, 23-25 июля 2003 г. / НИИ ПБ и ПЧС МЧС Республики Беларусь; по ред. А.Н. Кудряшова [и др.]. - Минск, 2003. - С. 172-173.

16. Связывание стронция в биологически активных средах / В.В. Богданова [и др.] // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: Тез. I междунар. науч.-практич. конф., Минск, 2001 г. / НИИ ПБ и ПЧС МЧС Республики Беларусь; по ред. А.Н. Кудряшова [и др.]. - Минск, 2001. - С. 84.

17. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. - М., 1970. - 560 с.

18. Методика определения огнезащитных и огнетушащих свойств химических составов для борьбы с лесными пожарами / Институт леса НАН Беларуси, НПЦ ПБ Гомельского областного управления МЧС Беларуси. - Гомель, 2000. - 16 с.